



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

DARIENE PATRÍCIA DOS REIS

**ULTRAFILTRAÇÃO APLICADA À REMOÇÃO DO AGROTÓXICO
GLIFOSATO E DO SEU PRINCIPAL METABÓLITO (AMPA) EM ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO: AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA**

VITÓRIA - ES

2015

DARIENE PATRÍCIA DOS REIS

**ULTRAFILTRAÇÃO APLICADA À REMOÇÃO DO AGROTÓXICO
GLIFOSATO E DO SEU PRINCIPAL METABÓLITO (AMPA) EM ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO: AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental do Centro
Tecnológico da Universidade
Federal do Espírito Santo como
requisito parcial para a obtenção
do título de mestre em Engenharia
Ambiental

Orientadora: Prof^a Dr^a Edumar
Ramos Cabral Coelho

VITÓRIA - ES

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Tecnológica,
Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

R375u Reis, Dariene Patrícia dos, 1983-
 Ultrafiltração aplicado à remoção do herbicida glifosato e do
seu principal metabólito (AMPA) em águas de abastecimento :
avaliação em escala de bancada / Dariene Patrícia dos Reis. –
2015.
 121 f. : il.

Orientador: Edumar Ramos Cabral Coelho
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Abastecimento de água. 2. Água – Purificação . 3.
Herbicidas. 4. Produtos químicos agrícolas. I. Coelho, Edumar
Ramos Cabral. II. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

“Ultrafiltração aplicada à remoção do agrotóxico glifosato e do seu principal metabólito (AMPA) em águas de abastecimento: avaliação em escala de bancada”.

DARIENE PATRÍCIA DOS REIS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Edumar Ramos Cabral Coelho
Orientador – DEA/CT/UFES

Prof. Dr. José Antônio Tosta dos Reis
Examinador Interno - DEA/CT/UFES

Prof. Dr. Rosângela Bergamasco
Examinadora Externa – UEM

Coordenador do PPGEA: Prof. Dr. Edmilson Costa Teixeira
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Vitória, ES, 27 de agosto de 2015.

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”

Artigo 225 / Constituição Federal de 1988

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu esposo, Negão, por ouvir durante estes longos anos as minhas ideias, frustrações e alegrias. E por ter sido o responsável por este final. Sem você este trabalho nunca teria sido concluído. Obrigada!

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir reforçar a minha fé todos os dias.

Aos meus pais por acreditarem em mim, pela paciência e por todo apoio e aos meus irmãos, Davidson e David, pelas alegrias e aprendizados.

Ao meu esposo Wanderson pelo amor e amizade.

À Professora Dr.^a Edumar, pela confiança, orientação e apoio no desenvolvimento da pesquisa.

Aos membros da banca Professora Dr.^a Rosangela Bergamasco e Professor Dr. Antônio Tosta, por aceitarem avaliar e contribuir para a melhoria deste trabalho.

À Professora Dr.^a Cristina Pascoalato e equipe da Unaerp pelas análises de carbono orgânico total.

À querida Rose pela atenção, ajuda e conversas agradáveis na secretaria do PPGEA.

Aos funcionários do Laboratório de Saneamento que são responsáveis, todos os dias, por seu funcionamento. Sr. Paulo, Larissa e Cristiano: muitíssimo obrigada por tudo!

À Tia Lúcia e Marcinha pelo carinho e sorrisos que sempre faziam meus dias ficarem melhores.

Ao Dr. Paulo Wagner por toda ajuda e atenção.

Aos alunos do programa com quem convivi em especial à Rafa pela companhia e momentos de descontração.

Às queridas meninas do laboratório de águas, Jacqueline, Lorena e Renata, pela amizade, conversas e risadas. Em especial à Waldiléia pela vocação natural em ajudar e ensinar. Minas será sempre bem representada em você!

Aos funcionários da CESAN, em especial à Fátima pela atenção e ajuda.

À FUSP pelo apoio financeiro e à Andrea pela dedicação ao trabalho.

À toda equipe do Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Sergipe, em especial à Cláudia Xavier pelas análises e atenção.

Ao CNPQ e CAPES pelas bolsas concedidas.

À UFES pelo apoio institucional.

Aos muitos funcionários e professores espalhados pelas diversas instituições públicas do Brasil, que mesmo sem me conhecerem tentaram de alguma forma me ajudar. Vocês sim são os responsáveis pelo desenvolvimento da pesquisa neste país! Obrigado por me mostrarem de alguma forma que compartilhar é definitivamente a melhor forma de progredir.

À Dani, Kbeludo, Lu e Tuba: muitíssimo obrigada por sempre me acolherem! Vocês foram (e são!) muito importantes!

A todos os novos amigos que fiz no Espírito Santo: a presença de vocês fez com que a passagem por este Estado deixasse uma saudade leve e cheia de carinho.

RESUMO

O herbicida glifosato é um dos produtos agrícolas mais utilizados em todo mundo. No Brasil, especialmente no Espírito Santo (ES), este agroquímico é muito utilizado em culturas de banana, café e capina química. O ácido aminometilfosfônico (AMPA) é o principal produto de degradação do glifosato, e é considerado um composto mais agressivo ao meio ambiente do que o composto de origem. Com o avanço da tecnologia de membranas e a possibilidade de que este tipo de tratamento possa substituir o tratamento convencional da água, faz-se necessário estudar a eficiência deste processo para os diferentes micropoluentes existentes em corpos d'água brasileiros. Deste modo, o presente trabalho avaliou a remoção do herbicida glifosato e do seu principal metabólito AMPA através do processo de ultrafiltração (UF), utilizando águas destinadas ao abastecimento público. A pesquisa foi realizada em equipamento de bancada utilizando como matriz água bruta originada do rio Santa Maria da Vitória, principal manancial de abastecimento do ES. As águas de alimentação e do permeado foram avaliadas para os parâmetros: turbidez, pH, condutividade elétrica, cor real e aparente, absorbância em 254 nm e carbono orgânico total (COT). No laboratório houve a fortificação das amostras de água bruta com soluções de glifosato e AMPA de forma a obter concentrações de 630, 800 e 1250 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na alimentação. Além do efeito da concentração verificou-se também o efeito do pH e a adsorção para se determinar a forma de rejeição da membrana de UF. Observou-se um aumento da remoção em pH básico (pH=10) e também observou-se um aumento da remoção à partir do aumento da concentração no permeado. O balanço de massas indicou que ocorre adsorção das moléculas de glifosato e AMPA (massa média adsorvida de 1,3 $\mu\text{g.cm}^{-2}$), porém a rejeição se dá em maior parte pelos efeitos de interação entre as cargas (membrana-soluto) e exclusão por tamanho. Observou-se uma eficiência efetiva na remoção de turbidez e cor aparente, fazendo com que a qualidade do permeado para estes parâmetros atendessem ao exigido pela legislação. Os resultados, entretanto demonstraram pouca eficiência na remoção de condutividade e UV 254nm. A

avaliação de rejeição dos microcontaminantes também se mostrou pouco efetiva apresentando eficiência inferior a 50% para todos os ensaios realizados. A utilização da UF garante a produção de permeado de forma a atender os limites da Portaria MS 2914/2011 apenas quando as concentrações de glifosato e AMPA no permeado apresentam valores ligeiramente maiores que o LMP de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Palavras-chave: águas de abastecimento, AMPA, glifosato, herbicidas, tratamento de água, ultrafiltração.

ABSTRACT

The herbicide glyphosate is currently one of the most used agricultural products in the world. Farmers from Espírito Santo (ES), Brazil, uses this agrochemical for cultivation of banana, coffee and chemical weeding. The aminomethylphosphonic acid (AMPA) is produced by glyphosate degradation, and may be considered a more aggressive compound to the environment than glyphosate. With the advancement of membrane technology, and the possibility that this type of treatment can be replace conventional water treatment, it is necessary to study the effectiveness of this procedure for different micropollutants that can be contaminated rivers in Brazil. Thus the present study evaluated the removal of the herbicide glyphosate and its major metabolite AMPA through the ultrafiltration process using water collected in Water Treatment Plant Carapina, from Santa Maria da Vitória river. The feed's wather and the permeate were evaluated for the parameters: turbidity, pH, electrical conductivity, real and apparent color, absorbance at 254 nm and total organic carbon (TOC). In the laboratory there fortification of water samples with solutions of glyphosate and AMPA to obtain concentrations of 630, 800 and 1250 μL^{-1} in the feed. Besides the effect of concentration was also checked for the effect of pH and adsorption to determine the form of rejection UF membrane. There was a slight tendency of increase in removal basic (pH = 10) also observed an increase in the removal from the increased concentration in the permeate. The mass balance indicated that occurs adsorption of glyphosate and AMPA molecules (adsorbed average mass of $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), but the rejection occurs in most of the effects of interaction between charges (membrane-solute) and size exclusion. There was an effective removal of turbidity and apparent color. This was necessary to produce permeate with values lower than the permissible maximum limit for these parameters required by legislation. The results however have shown some effectiveness in the removal of conductivity and UV 254nm. The rejection of microcontaminants assessment also proved ineffective presenting efficiency below 50% for all tests. The use of UF is able to produce permeate whith value below than the limits of 2914/2011 when

glyphosate and AMPA concentrations in the permeate have slightly higher values than the LMP 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Keywords: AMPA, glyphosate, herbicides, water supply, water treatment, ultrafiltration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Comercialização anual de agrotóxicos e afins, por área plantada Brasil - 2000/2012	24
Figura 2	Destino dos agrotóxicos no meio ambiente	26
Figura 3	Valores percentuais dos municípios, indicados por fontes de poluição ou contaminação.....	27
Figura 4	Percentual de municípios, por existência de poluição por agrotóxico, segundo o tipo de captação de água	28
Figura 5	Fórmula estrutural do glifosato	28
Figura 6	Distribuição percentual dos ingredientes ativos de herbicidas no Brasil em 2009 e 2012	30
Figura 7	Constantes de dissociação da molécula de glifosato	31
Figura 8	Decomposição da molécula de glifosato	34
Figura 9	Informações sobre o Rondup Tranport.....	36
Figura 10	Capacidade dos principais processos de separação por membranas que utilizam pressão hidráulica como força motriz.....	49
Figura 11	Representação esquemática dos fluxos existentes nos PSM	50
Figura 12	Modos de operação do PSM	51
Figura 13	Esquematização dos fluxos “dead end” e “cross flow”	51
Figura 14	Desenho esquemático de uma planta de UF associada com a adsorção por carvão ativado	65
Figura 15	Fluxograma geral das etapas de trabalho desenvolvidas na pesquisa	68
Figura 16	Unidade de Microfiltração/ Ultrafiltração e osmose reversa em escala de bancada.....	69
Figura 17	Desenho esquemático da unidade de ultrafiltração em escala de bancada	70
Figura 18	Módulo de ultrafiltração utilizado	72
Figura 19	Interior do módulo.....	72

Figura 20	Variações de turbidez da água bruta e do permeado.....	87
Figura 21	Permeabilidade hidráulica inicial do módulo utilizado.....	88
Figura 22	Concentração do permeado em função do tempo de operação.....	92
Figura 23	Efeito da remoção média em função do pH	95
Figura 24	Variação de concentrações no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em função da concentração na alimentação.....	98
Figura 25	Efeito da remoção média em função da concentração.....	98
Figura 26	Exemplo de Cromatograma gerado à partir do método usado no Laboratório A.....	119
Figura 27	Exemplo de Cromatograma gerado à partir do método usado no Laboratório B.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades físico-químicas do glifosato	32
Tabela 2	Potencial de contaminação das águas de abastecimento por glifosato	37
Tabela 3	Concentrações de glifosato/ AMPA em águas superficiais	38
Tabela 4	Estágios de tratamento indicados de acordo com a classificação dos corpos d'água/ Resolução Conama 357 de 2005.....	46
Tabela 5	Vantagens e desvantagem dos módulos de fibra oca	55
Tabela 6	Descrição dos itens que compõe o equipamento	70
Tabela 7	Especificações do módulo de ultrafiltração	71
Tabela 8	Parâmetros físico-químicos utilizados para caracterizar as águas de alimentação	74
Tabela 9	Remoção de glifosato/AMPA à partir de diversos tratamentos	79
Tabela 10	Resumo da caracterização da água bruta.....	83
Tabela 11	Resumo da caracterização do permeado	84
Tabela 12	Variação da permeabilidade hidráulica e da taxa de fluxo ao longo da pesquisa	89
Tabela 13	Concentrações no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$), relacionados para cada tempo	92
Tabela 14	Concentrações no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$), relacionados à variação de pH com concentração na alimentação de 630 ($\mu\text{g.L}^{-1}$).....	94
Tabela 15	Concentrações médias no permeado ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em função do pH	95
Tabela 16	Concentrações no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$), relacionados à concentração na alimentação.....	97
Tabela 17	Concentrações médias no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$), relacionados à concentração na alimentação.....	97
Tabela 18	Balanço de massas	100
Tabela 19	Caracterização da água bruta	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AMPA – Ácido aminometilfosfônico

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Ca – Concentração na alimentação

CAP – Carvão ativado em pó

C.E. – Condutividade elétrica

CESAN – Companhia Espírito Santense de Saneamento

CI – Cromatografia iônica

COT – Carbono orgânico total

Cp – Concentração no permeado

ETA – Estação de Tratamento de Água

Gli – Glifosato

IARC – Agência Internacional para Estudos do Câncer

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDA – Ingestão diária aceitável

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

Koc – Coeficiente de adsorção

Kow – Coeficiente de partição

LABSAN – Laboratório de Saneamento

LD – Limite de detecção

LMP – Limite máximo permitido

LQ – Limite de quantificação

MF – Microfiltração

MS – Ministério da Saúde

MWCO – Massa molecular de corte

NBR – Norma Brasileira

NF – Nanofiltração

OMS – Organização Mundial de Saúde

OR – Osmose reversa

Perm – Permeabilidade hidráulica

pH – Potencial hidrogeniônico

pka – Constante de dissociação ácida

(PO) – Pré-oxidação com cloro

PROSAB – Programa Nacional de Saneamento Básico

PSM – Processo de separação por membrana

TC – Tratamento convencional

UE – União Europeia

UF – Ultrafiltração

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

uH – Unidade Hazen

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV 254 nm – Absorbância na região do Ultravioleta em 254 nm

V_a – volume de alimentação nos ensaios de ultrafiltração

V_c – volume de concentrado produzido nos ensaios de ultrafiltração

VMP – Valor máximo permitido

V_p – volume de permeado produzido nos ensaios de ultrafiltração

WHO – World Health Organization

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos específicos	22
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	23
3.1 Agrotóxicos em águas destinadas ao consumo humano	23
3.1.1 Glifosato	28
3.1.2 AMPA	33
3.2 Toxicidade e problemas ambientais.....	35
3.3 Limites máximos permitidos.....	41
3.4 Determinação e quantificação.....	42
3.4.1 Cromatografia iônica.....	43
3.5 Tratamento de água e remoção de microcontaminantes	44
3.6 Sistemas de Filtração em membranas.....	47
3.6.1 Ultrafiltração.....	62
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
4.1 Materiais	69
4.1.1 Unidade de filtração em bancada	69
4.1.2 Membrana de ultrafiltração	71
4.1.3 Reagentes	73
4.1.4 Águas de alimentação	73
4.1.5 Equipamentos utilizados	74
4.2 Métodos	76
4.2.1 Determinação das condições experimentais de filtração	76

4.2.1.1 Tempo	77
4.2.1.2 pH.....	77
4.2.1.3 Concentração	78
4.2.2 Caracterização da água de alimentação e do permeado	79
4.2.3 Identificação e quantificação dos compostos.....	80
4.2.4 Permeabilidade hidráulica	81
4.2.5 Limpeza da membrana	81
5. RESULTADOS	83
5.1 Caracterização das amostras	83
5.2 Permeabilidade Hidráulica	88
5.3 Avaliação da remoção de glifosato e AMPA	91
5.3.1 Avaliação do efeito do tempo de filtração sobre a rejeição.....	91
5.3.2 Avaliação do efeito do pH sobre a rejeição	94
5.3.3 Avaliação do efeito da concentração sobre a rejeição.....	96
5.3.4 Avaliação da adsorção	99
6. CONCLUSÕES.....	102
7. RECOMENDAÇÕES	104
8. REFERÊNCIAS	106
APÊNDICE	118
ANEXOS.....	119

1. INTRODUÇÃO

A industrialização, o crescimento populacional e a demanda por alimentos são os principais fatores responsáveis pelo aumento do consumo de agroquímicos. O Brasil é considerado o maior consumidor mundial de agrotóxicos (IBGE, 2012).

Farah *et al.* (2004) afirmam que existe uma grande e crescente preocupação com a utilização intensa de herbicidas já que estes compostos podem causar contaminação no solo e na água, sendo especialmente tóxicos para microrganismos aquáticos.

Em face da modernização da indústria agroquímica, têm-se buscado a formulação de compostos que sejam menos tóxicos ao ser humano e ao meio ambiente. Com este objetivo, o herbicida glifosato começou a ser comercializado pela Monsanto na década de 70.

Na relação dos agrotóxicos mais consumidos no ano 2012, o glifosato está em primeiro lugar, com um consumo superior a 180.000 toneladas (IBGE, 2015). No ranking estadual, ele é um dos dois mais consumidos no Estado do Espírito Santo (GORZA *et al.*, 2014).

O glifosato apresenta a vantagem de possuir baixa toxicidade. Porém uma grande preocupação está no fato de que a sua concentração pode se acumular nos recursos hídricos ao longo dos anos, já que segundo Amarante Junior *et al.* (2002a), em condições ambientais, tanto glifosato quanto seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água (12 g.L^{-1} a 25°C).

Outro fator preocupante é o fato de que um dos metabólitos de biodegradação do glifosato é o ácido aminometilfosfônico (AMPA). Em seus estudos, Williams *et al.* (2000), demonstrou que a toxicidade do AMPA se mostra igual ou superior ao do próprio glifosato.

Atualmente, o herbicida glifosato é um dos ingredientes ativos que estão sendo reavaliados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Este pedido de reavaliação é justificado pelas seguintes considerações: larga utilização, casos de intoxicação, solicitação de revisão da ingestão diária aceitável (IDA) por parte de empresa registrante, necessidade de controle de limite máximo de impurezas presentes no produto técnico e possíveis efeitos toxicológicos adversos (IBGE, 2012).

Embora resultados, como os de Gorza *et al.* (2014), mostrem que a remoção do glifosato no tratamento convencional (TC) de água apresente bons resultados (com mais de 90% de remoção), faz-se necessário investigar a sua remoção em outros processos de tratamento que futuramente deverão substituir ou complementar o tratamento convencional, dado a complexidade cada vez maior de microcontaminantes nas águas de abastecimento que não estão sendo devidamente removidos nas ETAS que utilizam TC.

Oliveira (2010) afirma que a eficiência dos processos de separação por membranas tem levado os especialistas a recomendarem, cada vez mais, o uso da ultrafiltração em detrimento da filtração convencional.

No tratamento de águas poluídas, a tecnologia de filtração por membranas tem sido empregada com sucesso na remoção de diversas espécies químicas orgânicas e inorgânicas e microrganismos patogênicos (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001).

Alguns trabalhos importantes (SANTOS, 2013; XIE *et al.*, 2010; SPETH, 1993) avaliaram a remoção de glifosato através do tratamento com processo de membrana e encontraram resultados satisfatórios.

A remoção de glifosato através do processo de filtração por membranas, em especial na ultrafiltração é um dos temas de pesquisa do Programa Nacional de Saneamento Básico-PROSAB, com o objetivo de dar suporte às estações

de tratamento que pretendam substituir o tratamento convencional pela filtração em membranas.

Este trabalho faz parte de uma sequência de trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Saneamento da UFES (MARSOLA, 2015; GUERRA, 2014; BREGA, 2014; GORZA *et al.*, 2014; SOUZA, 2013, LEAL *et al.*, 2013, Rozário e Coelho, 2013) que avaliaram diferentes processos (tratamento convencional, carvão ativado, ultrafiltração, nanofiltração, dentre outros) para a remoção de microcontaminantes em águas de abastecimento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Avaliar a remoção do herbicida glifosato e do seu principal metabólito AMPA utilizando o processo de ultrafiltração em escala de bancada.

2.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer as condições operacionais do sistema de filtração em membranas;
- Avaliar o efeito do tempo de operação na remoção de glifosato e de AMPA;
- Avaliar o efeito da concentração de glifosato e de AMPA sobre a capacidade de remoção da membrana;
- Avaliar a influência do pH no processo de ultrafiltração;
- Avaliar o efeito da adsorção durante o processo de ultrafiltração;

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Agrotóxicos em águas destinadas ao consumo humano

Atualmente um dos temas mais discutidos pelos especialistas em meio ambiente é a crise hídrica. Além da crise de escassez, verificada em muitas localidades, nos deparamos com má gestão dos resíduos sólidos e líquidos.

A má gestão dos resíduos vem provocando uma degradação acelerada, pois permite que um grande número de composto contaminem os recursos hídricos, comprometendo assim sua utilização, diminuindo a oferta e aumentando os conflitos.

Segundo Bueno (2013), um dos principais problemas ambientais envolve a presença de contaminantes orgânicos sintéticos em fontes de águas superficiais e subterrâneas localizadas próximas a áreas agricultáveis.

O consumo destes compostos vem ocorrendo de forma intensiva nos últimos anos. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, órgão federal responsável pela avaliação toxicológica para fins de registro de agrotóxicos e pela reavaliação de produtos já registrados, o Brasil se destacou no ano de 2008, no cenário mundial, como o maior consumidor de agrotóxicos, respondendo, na América Latina, por 86% dos produtos vendidos (IBGE, 2012)

Há no país uma tendência ao aumento do consumo (figura 1). Observa-se uma tendência crescente na utilização de uma quantidade maior de princípio ativo por hectare, que pode ser atribuída ao aumento de plantas geneticamente modificadas que são mais resistentes aos princípios ativos utilizados na agricultura. Nos últimos 12 anos, o consumo de princípio ativo por hectare no país dobrou.

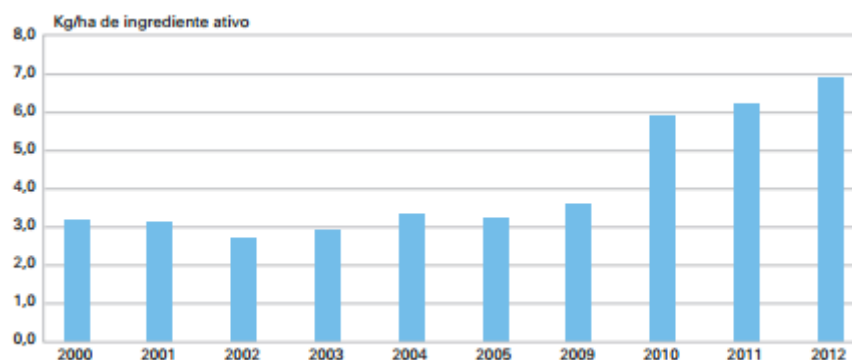


Figura 1: Comercialização anual de agrotóxicos e afins, por área plantada Brasil - 2000/2012

Fonte: IBGE (2015)

O avanço da agricultura resultou em problemas com o controle de ervas daninhas. Isso fez com que houvesse uma intensa produção de herbicidas, que embora tenham um efeito positivo sobre a produção, trazem como consequência, diversos impactos ambientais graves.

De acordo com as informações do IBGE (2012, 2015), comparando o consumo de herbicidas com os outros grupos de pesticidas, observa-se que a produção e o uso destes últimos não cresceu significativamente, mas, com relação aos herbicidas, tem ocorrido um aumento progressivo ao longo dos anos. Atualmente os herbicidas ocupam em torno de 50% do total de agrotóxicos consumidos no mundo.

Recentemente, com o avanço das tecnologias analíticas, tornou-se possível a detecção de resíduos de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas fato que intensificou não somente as pesquisas para prevenção, como também as pesquisas para redução dos danos.

A contaminação de mananciais superficiais com resíduos agrícolas aumenta a preocupação com a deterioração da saúde pública, principalmente quando se trata de compostos que não são facilmente removidos pelo tratamento convencional de água e pelo fato de que estes recursos são os principais fornecedores de água para consumo humano.

A contaminação das águas subterrâneas por compostos proveniente da agricultura é uma das maiores preocupações ambientais, em decorrência de dois fatores. Em primeiro lugar, porque acreditava-se que os aquíferos eram imunes à contaminação por agrotóxicos e em segundo lugar pelo fato das águas subterrâneas serem vistas como uma forma de resolver, em parte, os problemas gerados pelo crescente esgotamento dos recursos hídricos superficiais.

Musbah *et al.* (2013) afirmam que menos de 0,3% dos agrotóxicos aplicados atingem seus objetivos. Desta forma grande parte do agrotóxico aplicado pode se dispersar nos diversos compartimentos ambientais: ar, solo e água.

Os mananciais pertencentes às áreas de prática agrícola têm contribuído para a dispersão hídrica de elevadas cargas de compostos orgânicos a partir de fatores naturais como a infiltração e o escoamento superficial (VEIGA *et al.*, 2006).

Após chegar ao solo, o agrotóxico pode ter seu destino influenciado por três formas principais de transporte: volatilização, lixiviação e escoamento superficial (VEIGA *et al.*, 2006).

A volatilização consiste na transferência do agrotóxico do solo para a atmosfera, contaminando os mananciais superficiais pelas chuvas. A lixiviação, considerada a principal causadora de contaminação de mananciais subterrâneos, corresponde ao transporte dos agrotóxicos através dos poros do solo juntamente com a água da chuva ou da irrigação. O escoamento superficial está relacionado com o transporte dos agrotóxicos pela superfície do solo, através da água da enxurrada, tendo como destino final rios e lagos (VEIGA *et al.*, 2006).

Após a aplicação, o agrotóxico pode seguir por diferentes rotas e dependendo da sua concentração, natureza e condições favoráveis, chegar aos mananciais de abastecimento.

Na figura 2, há um exemplo dos principais mecanismos (lixiviação, volatilização e deflúvio superficial) que podem agir favorecendo a dispersão dos agrotóxicos aplicados em uma lavoura.

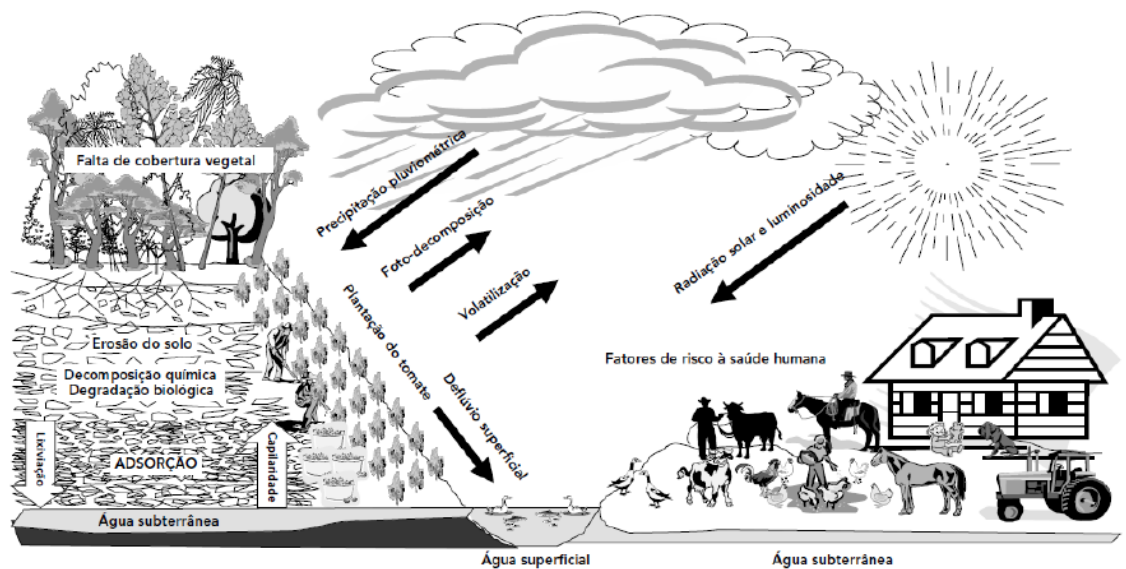


Figura 2: Destino dos agrotóxicos no meio ambiente.

Fonte: Veiga *et al.* (2006)

O “Atlas de Saneamento”, que foi publicado em 2011 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), fornece importantes informações sobre a poluição ou contaminação na captação de água para o abastecimento nos municípios brasileiros. Os valores percentuais dos municípios foram relacionados a algumas fontes de poluição ou contaminação (figura 3).

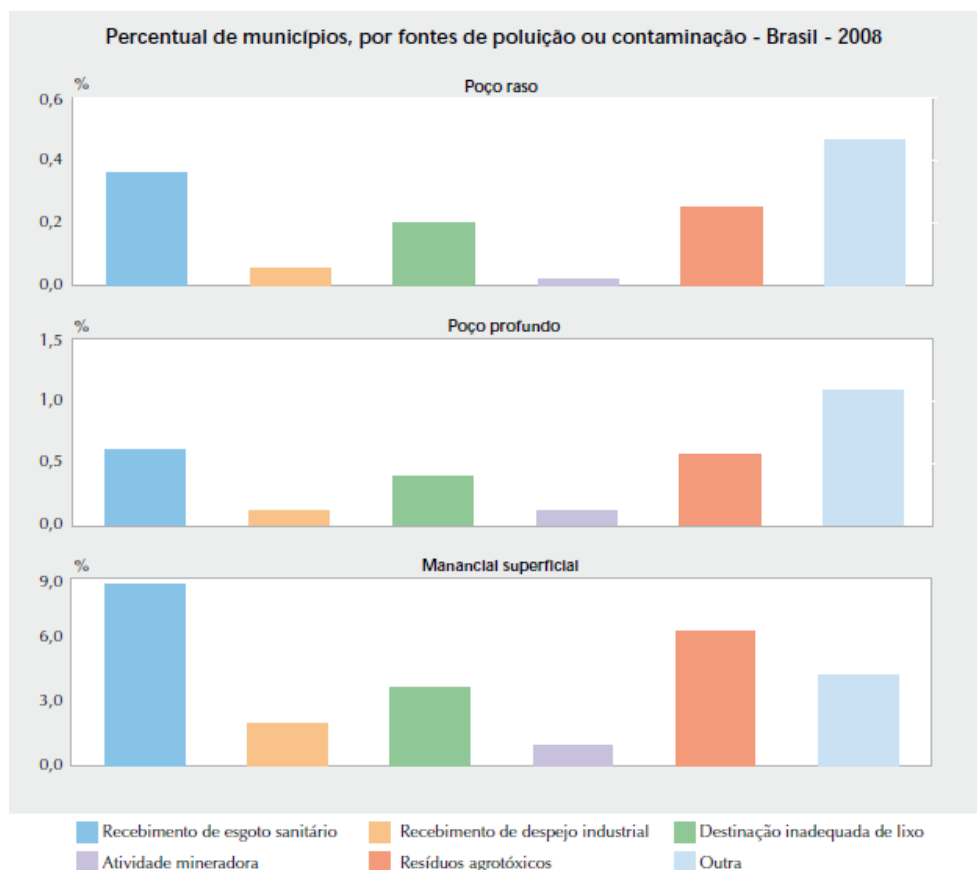


Figura 3. Valores percentuais dos municípios, indicados por fontes de poluição ou contaminação.

Fonte: IBGE (2011)

A análise dos dados demonstra que a contaminação de mananciais superficiais por agrotóxicos ficou atrás apenas da contaminação por recebimento de esgoto sanitário.

Além disso, em se tratando da captação superficial, mais de 10% dos municípios apresentaram contaminações em seus mananciais ocasionadas pela existência de poluição por agrotóxicos (figura 4).

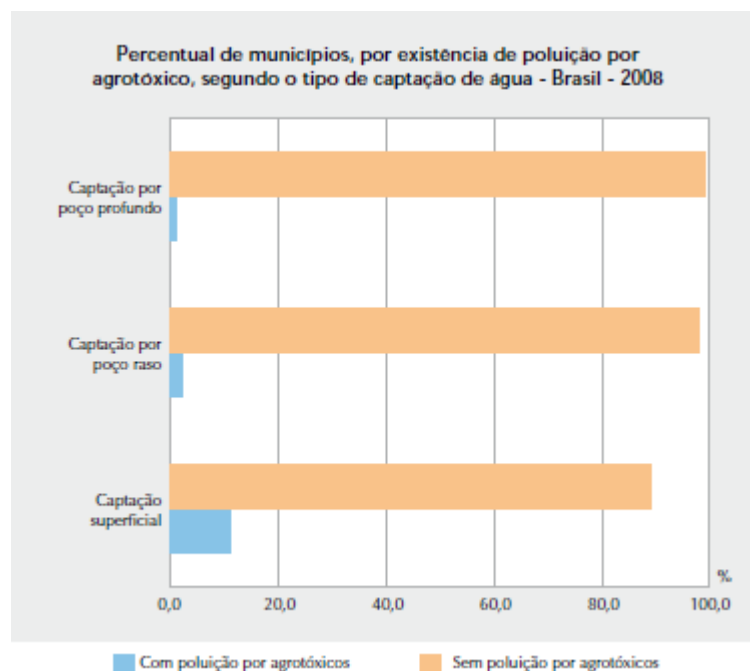


Figura 4: Percentual de municípios, por existência de poluição por agrotóxico, segundo o tipo de captação de água - Brasil – 2008

Fonte: IBGE (2011)

3.1.1 Glifosato

O herbicida glifosato começou a ser comercializado em 1973, pela Monsanto sob o nome comercial de ROND-UP. Também conhecido como N-(fosfonometil)-glicina apresenta a fórmula química $C_3H_8NO_5P$ (figura 5) e isso indica que ele pertence ao grupo dos organofosforados, que são considerados compostos prejudiciais à saúde humana. Apesar disso, Amarante Junior *et al.* (2002a) afirmam que ele não afeta o sistema nervoso da mesma maneira que outros organofosforados.

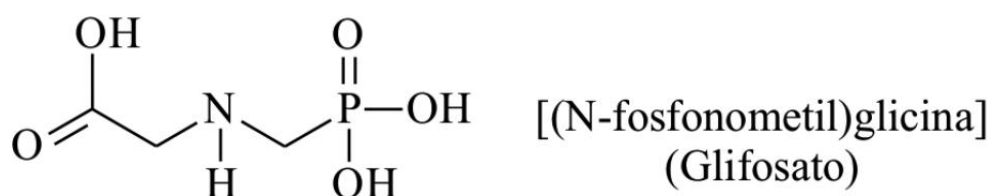


Figura 5 – Fórmula estrutural do glifosato

Fonte: (Coutinho e Mazo, 2005)

O herbicida é não seletivo, sistêmico e pós-emergente, com grande eficiência na eliminação de plantas invasoras, apresentando baixa toxicidade aos que o manipulam. De modo geral, apenas as plantas geneticamente alteradas, com alta resistência, apresentam seletividade ao glifosato (ABREU *et al.*, 2008).

Segundo Gorza *et al.* (2014), este herbicida é muito utilizado para eliminação de ervas daninhas de folha larga e controle de gramíneas em pastagem, soja, milho, plantas ornamentais, gramados e plantações florestais. Quando aplicado a taxas mais baixas, atua como um regulador de crescimento. Ele é utilizado ainda em culturas de ameixa, café, cacau, maçã, pêra, pastagens, dentre outras.

Souza *et al.* (2006) cita que o glifosato apresenta baixo custo e excelente eficiência agrônômica; o que se reflete na sua grande aplicação. De acordo com a WHO (2015), o glifosato tem atualmente o maior volume na produção mundial de herbicidas. O uso agrícola do glifosato aumentou acentuadamente devido ao desenvolvimento de plantas que foram geneticamente modificadas para serem resistentes ao princípio ativo.

Segundo Gorza *et al.* (2014) o glifosato é muito utilizado no Estado do Espírito Santo que possui uma economia baseada na indústria e na agricultura. No ano de 2009, o glifosato e o 2,4-D foram os herbicidas mais utilizados no Estado (IBAMA, 2010).

De acordo com Aquino Neto e Andrade (2009), o glifosato é comercializado na forma de sal de isopropilamina (utilizado na grande maioria dos produtos comerciais), sal de potássio e sal de amônio. Existem em território nacional, diversas formulações comerciais que utilizam o glifosato como seu princípio ativo, tais como: Rondup® da empresa Monsanto, Trop® da empresa Milenia, Glifosato® da empresa Fersol S.A, entre outros.

Em território nacional, o glifosato representa 38,5% do total de ingredientes ativos consumidos. Dentre os herbicidas, seu uso representa mais de 70% (figura 6):

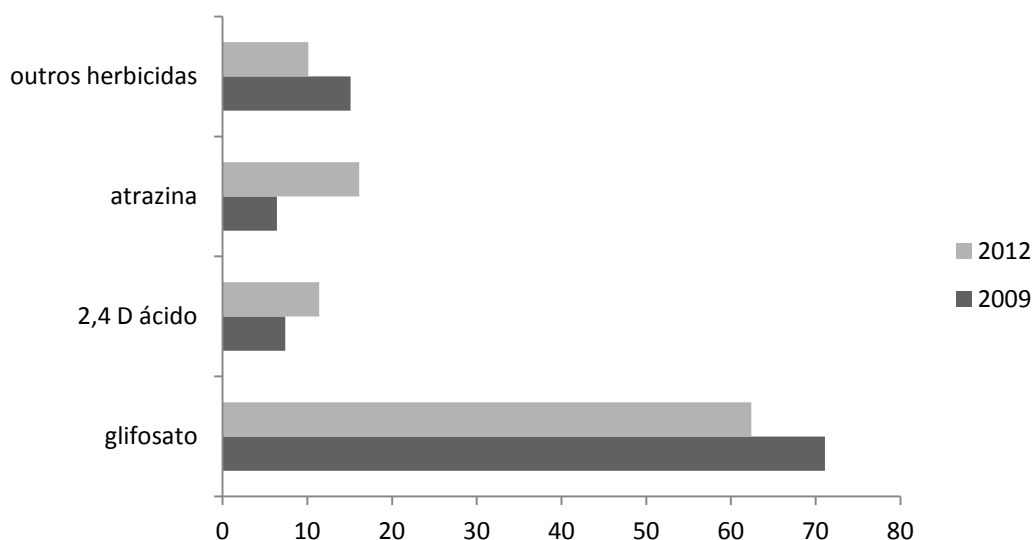


Figura 6: Distribuição percentual dos ingredientes ativos de herbicidas no Brasil em 2009 e 2012

Fonte: IBGE (2012, 2015)

Observou-se entre os anos de 2009 e 2012, a diminuição da distribuição percentual do glifosato. Mas quando se compara com dados líquidos de consumo, houve um aumento de mais de 100%, sendo que em 2012 o consumo foi superior a 180.000 toneladas.

A compreensão das propriedades físico-químicas de uma substância é importante para entender o seu mecanismo de contaminação do meio ambiente e também a sua forma de remoção dos compartimentos ambientais.

O glifosato possui as seguintes constantes de dissociação ácida (pKa): < 2,0, 2,6, 5,6 e 10,6, como mostrado na figura 7 .

Em pH abaixo de 2,0 o glifosato apresenta carga líquida positiva, o que contribui para sua adsorção à argila e matéria orgânica do solo, que possui

carga negativa. O ponto isoelétrico do glifosato é em pH 2,3 e em pH acima de 2,6 já apresenta duas cargas negativa. Em pH acima de 12, praticamente todo o glifosato está na forma trianiônica. Com estes grupos ligantes, o glifosato forma complexos com diversos metais, entre os quais estão os complexos com cobre II, zinco, manganês II, cádmio, chumbo II, ferro III, níquel II, cromo III, cobalto III, metais alcalinos terrosos, amônio, prata, sódio e lítio (COUTINHO e MAZO, 2005).

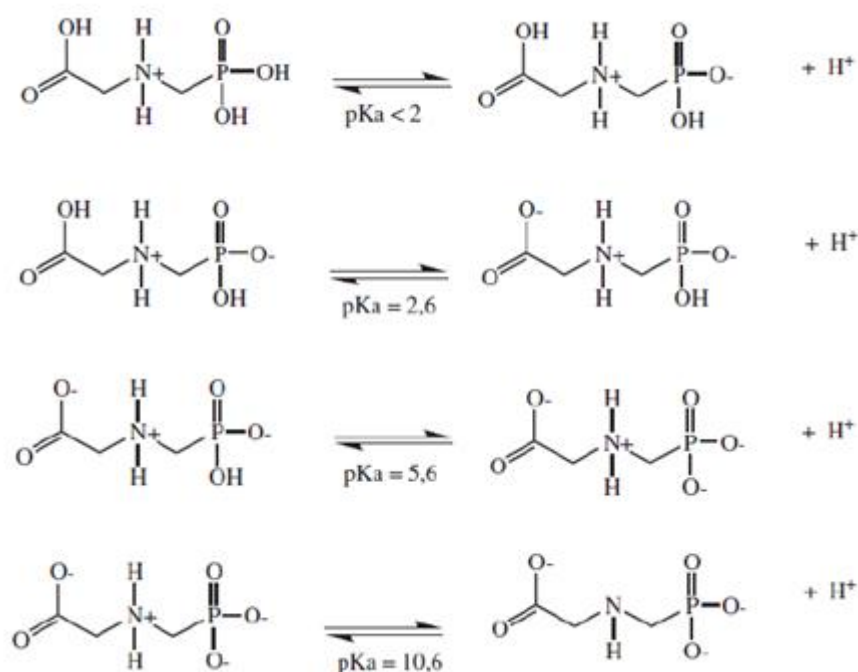


Figura 7: Constantes de dissociação da molécula de glifosato

Fonte: COUTINHO e MAZO, 2005

Na tabela 1 estão listadas as principais propriedades físico-químicas do glifosato:

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do glifosato

Fórmula molecular	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Peso Molecular g.mol⁻¹	169,05
Solubilidade	12 g.L ⁻¹ a 25 °C
Meia vida no solo (dias)	47
Coeficiente de partição octanol/água (log Kow)	log 0,17 x 10 ⁻²
Coeficiente de adsorção (Koc)	24.000 cm ³ .g ⁻¹

Na forma de sal de isopropilamina (mais presente nas formulações comerciais) o glifosato apresenta-se acrescido do grupo (CH₃)₂CHNH₃⁺ possuindo massa molar igual a 228,2 g.mol⁻¹.

Agrotóxicos com alta solubilidade são mais facilmente transportados das camadas superficiais do solo pelas águas de chuva ou de irrigação, podendo se tornar potenciais poluidores de mananciais superficiais. Já os com baixa solubilidade normalmente permanecem no solo (MARTINS *et al.*, 2004).

Nas condições ambientais, tanto o glifosato quanto seus sais são sólidos cristalinos muito solúveis em água e quase insolúveis em solventes orgânicos (AMARANTE JÚNIOR *et al.*, 2002b).

A alta solubilidade do glifosato favorece a contaminação dos rios e lagos, através do escoamento superficial. Porém Amarante Júnior *et al.*, (2002b) acreditam que a aplicação direta de glifosato como herbicida em águas superficiais possa ser o principal responsável pela contaminação das águas superficiais por este composto.

O glifosato não pode ser considerado persistente como a maioria dos agrotóxicos, pois a sua meia vida no solo é relativamente baixa. Esta característica seria considerada boa se os produtos da decomposição fossem menos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Porém um dos produtos da decomposição, o AMPA, é considerado por alguns autores como mais prejudicial do que o glifosato.

O coeficiente de partição Kow de $-\log 0,17 \times 10^{-2}$ indica que o glifosato é pouco solúvel em meio orgânico, o que justifica sua baixa toxicidade aos mamíferos (DORES e DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

O coeficiente de adsorção Koc indica a quantidade de um composto que pode vir a ser adsorvido no solo. O valor de Koc para o glifosato indica que este tem uma grande adsorção ao solo, especialmente na matéria orgânica, devido a cargas positivas do grupo amino quando este está protonado (DORES e DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

3.1.2 AMPA

O AMPA (massa molar $111,4 \text{ g mol}^{-1}$) é o principal produto da degradação do glifosato que no meio ambiente sofre decomposição microbiológica (figura 8). Os microrganismos presentes no solo convertem o glifosato em sarcosina/glicina e em ácido aminometilfosfônico (AQUINO NETO e ANDRADE, 2009).

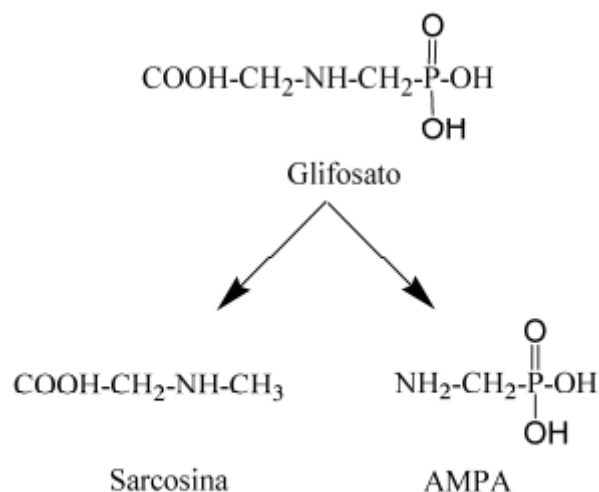


Figura 8 – Decomposição da molécula de glifosato

Fonte: Aquino Neto e Andrade (2009)

A solubilidade em água do AMPA é considerada baixa ($0,105 \text{ g.L}^{-1}$) se comparada com o glifosato (12 g.L^{-1}).

A toxicidade também é baixa (DL_{50} é de 8300 mg kg^{-1}), mas o AMPA é mais persistente que o glifosato. Estudos estimam a meia-vida do AMPA varia entre 119 e 958 dias (Amarante Junior *et al.* 2002b), consideravelmente maior que a do glifosato, o que torna esta molécula, assunto de preocupação quanto à contaminação ambiental.

As constantes de dissociação ácida (pK_a) do AMPA são 0,9, 5,6 e 10,2 (BENETTI *et al.*, 2012).

Os estudos sobre o comportamento do AMPA no meio ambiente e na saúde ainda são escassos devido ao fato de que este composto não está presente nas soluções de pulverização e sua presença é dependente da degradação ambiental.

Araújo *et al.* (2003) afirmam que os herbicidas em geral, quando aplicados por vários anos, podem ter sua degradação mais acelerada em relação ao produto

aplicado pela primeira vez, pois os microrganismos estarão mais adaptados ao processo de biodegradação e possuem enzimas específicas para metabolizar o composto. Este comportamento indica que a presença do AMPA em compartimentos ambientais pode aumentar progressivamente.

O AMPA pode ser produzido também a partir da degradação de alguns detergentes derivados do ácido fosfórico (o etileno fosfonato tetrametileno diamina (EDTMP) ou dietilenotriamina penta-metileno-ácido fosfônico (DTPMP)) (BOTTA *et al.*, 2009). Estes produtos podem ser degradados em AMPA e encontrados no meio ambiente, o que reforça a necessidade de monitoramento constante dos corpos hídricos.

3.2 Toxicidade e problemas ambientais

O herbicida glifosato começou a ser comercializado na década de 1970 e desde então vem sendo vendido como um composto seguro, fato que causou um aumento descontrolado no seu consumo.

A utilização em larga escala deste herbicida provocou um alerta nas autoridades para se avaliar os seus mecanismos de dispersão no meio ambiente e o dano ambiental global causado. Assim, os cuidados relacionados à possibilidade de contaminação do ambiente com esta molécula devem ser estudados cautelosamente tendo em vista as evidências de efeitos deletérios no ambiente após seu uso prolongado (SOUZA *et al.*, 2006).

Nas embalagens os fabricantes afirmam que o glifosato é classificado em relação à periculosidade ambiental como um produto de classe III, o que indica que ele está classificado como um composto perigoso ao meio ambiente.

Embora a toxicidade aguda do glifosato seja considerada baixa, alguns autores têm sugerido que o herbicida pode causar defeitos crônicos de nascimento em

determinadas espécies de animais, quando administrado em doses elevadas e por um período prolongado (AMARANTE JÚNIOR *et al.*, 2001).

O Roundup Transorb é um dos produtos da Monsanto que contém o glifosato como princípio ativo principal. Segundo as informações fornecidas pelo fabricante (figura 9), apesar de ser considerado como perigoso ao meio ambiente, o glifosato é considerado um produto medianamente tóxico (classe 3).

ROUNDUP TRANSORB

INFORMAÇÕES ONLINE

Nome comum: Glifosato

Nome químico: N-(phosphonomethyl)glycine

Concentração: Sal de Isopropilamina de Glifosato 648 g/L (480 g/L equivalente ácido)

Tipo de formulação: Concentrado solúvel

Classe: Herbicida

Grupo químico: Glicina substituída

Mecanismo de ação: Inibidor da EPSPS

Classe Toxicológica: III - Medianamente Tóxico

Potencial de Periculosidade Ambiental: III - Perigoso ao Meio Ambiente

Número de Registro no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: 4299

Embalagens: * 5l e 20l

Instruções de Uso: [Consulte a bula do Roundup Transorb](#)

VANTAGENS

- Translocação rápida, apresentando mais produto nas raízes em menos tempo;
- Rápida visualização de resultados, principalmente em folhas estreitas;
- Apresenta em sua composição a exclusiva Tecnologia Transorb;
- Não necessita adição de adjuvantes.



Figura 9: Informações sobre o Roundup Transorb

Fonte: site da Monsanto

Os estudos relacionados com a atividade do glifosato têm sido intensificados devido ao seu crescente uso no mundo, principalmente em relação à exposição do homem e do meio ambiente ao herbicida (SANTOS, 2013).

Em seu trabalho, Dores e Lamonica-Freire (2001) avaliaram o potencial de contaminação das águas destinadas ao consumo humano na cidade de Primavera do Leste, Mato Grosso (tabela 2).

O glifosato foi um dos herbicidas do estudo que utilizou os seguintes critérios para a avaliação dos riscos de contaminação:

- Critérios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA³⁵;
- GUS - "Groundwater Ubiquity Score"³⁶, para águas subterrâneas;
- Goss³⁷, para possibilidades dos pesticidas atingirem as águas superficiais.

Tabela 2: Potencial de contaminação das águas de abastecimento por glifosato

Critério	Potencial de contaminação
EPA	O glifosato é considerado um contaminante em potencial.
GUSS	Apesar de adsorver fortemente ao solo, o glifosato poderá contaminar águas subterrâneas quando as características do solo não favorecerem a adsorção.
Goss37	Alto potencial de contaminação de águas superficiais associados ao sedimento em suspensão

Fonte: Adaptado de Dores e Lamonica-Freire (2001)

Segundo Amarante Junior *et al.* (2002b) no ambiente, as concentrações mais altas de glifosato e AMPA são encontradas no solo. Porém acredita-se que uma pequena parcela do produto aplicado possa contaminar os corpos hídricos.

De acordo com Benetti *et al.* (2012), a possibilidade de se encontrar AMPA em amostras ambientais é muito maior que a de se encontrar glifosato por causa do tempo de meia vida do glifosato ser muito menor que o do AMPA (chegando a até 3 dias, contra 199 dias, no mínimo, do AMPA).

Alguns estudos de monitoramento indicam a presença de glifosato e/ou AMPA em águas superficiais; no entanto, a concentração encontrada está abaixo dos limites máximos permitidos (tabela 3).

Tabela 3: Concentrações de glifosato/ AMPA em águas superficiais

Estudo	País	glifosato ug.L ⁻¹	AMPA ug.L ⁻¹
Benetti <i>et al.</i> , 2012	Brasil	4,19	6,22
Delmonico <i>et al.</i> (2014)	Brasil	2,3	3,3
Battaglin <i>et al.</i> , 2002	EUA	8,7	3,6
Mörtl <i>et al.</i> , 2013	Hungria	0,1	NR
Humphries <i>et al.</i> , 2005	Canadá	1.05	ND

NR: não realizado

ND: não detectado

Amarante Junior *et al.* (2002a) afirmam que um modo de aumentar a eficiência do glifosato, é misturá-lo com outros herbicidas, tais como os formulados à base de 2,4D, terbutilazina, simazina, alaclor e diuron. Esta associação se faz com compostos comprovadamente mais tóxicos e perigosos, o que aumenta a preocupação com o uso indiscriminado de glifosato.

No mercado de agrotóxicos é comum a preparação do produto comercial a partir do princípio ativo adicionado a uma grande quantidade de ingredientes inertes. Segundo informações da USEPA (2011), as formulações comerciais de glifosato são compostas por cerca de 50 a 75% de ingredientes inertes.

Esses materiais servem para uma variedade de funções tais como aprimorar as características de manuseio e estabilidade do produto, melhorar a compatibilidade e incrementar a retenção e a absorção do herbicida pela planta.

Os grandes problemas com os ingredientes inertes, também conhecidos como adjuvantes, são a sua periculosidade e toxicidade. Isso se agrava ainda mais porque aliado às empresas, existe o segredo industrial, que garante que elas não sejam obrigadas a indicar todos os ingredientes utilizados na fórmula.

Por causa disso vários especialistas já estão alertando para o risco dos adjuvantes. Souza *et al.* (2006) advertiram em seu trabalho que é importante preparar-se para este risco, visto que a formulação mais comercializada no País contém um surfactante com ação irritativa dermatológica, conhecido como POEA (polietoxietileno amina).

De acordo com a USEPA (2011), o POEA age como surfactante, facilitando a penetração das formulações do herbicida e melhorando a solubilidade e absorção pelas plantas. A agência realizou um estudo relatando que algumas formulações de glifosato são de 10-100 vezes mais tóxicas para peixes do que o ingrediente ativo sozinho.

Outro estudo que comprova estas advertências é o de Peixoto (2005) no qual descobriu-se que uma formulação de glifosato causou significativa redução da atividade mitocondrial no fígado de ratos, mas que o ingrediente ativo glifosato não teve qualquer efeito.

Nos últimos anos diversas notícias tanto em âmbito nacional como mundial trouxeram o glifosato como o assunto principal. Porém neste ano de 2015, o glifosato ganhou ainda mais espaço.

Em março deste ano a Agência Internacional para Estudos do Câncer (IARC) que é vinculada à Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou os resultados dos seus estudos sobre a carcinogenicidade de cinco agrotóxicos, dentre eles o glifosato.

Neste estudo, o herbicida glifosato foi classificado como 2A (provavelmente carcinogênico para humanos). De acordo com a definição da WHO (2015), a classificação no grupo 2A significa que o agente é provavelmente cancerígeno para os seres humanos. Esta categoria é utilizada quando as provas da carcinogenicidade em seres humanos são limitadas e não há evidência suficiente de carcinogenicidade em animais nas atividades experimentais. Após este estudo, diversos países decidiram pelo banimento do herbicida. No Brasil, o glifosato foi colocado em 2008 na lista de substâncias que deveriam ser reavaliadas.

Através da Resolução RDC nº10, de 22 de fevereiro de 2008, a ANVISA determinou a reavaliação toxicológica dos produtos técnicos e formulados à base do ingrediente ativo glifosato, entre outros. Esta norma baseou-se na larga utilização do produto no Brasil, nos relatos de casos de intoxicação ocupacional e acidental, na solicitação de revisão da dose estabelecida para a Ingestão Diária Aceitável (IDA) por parte de empresa registrante, na necessidade de controle de limite máximo de impurezas presentes no produto técnico e nos possíveis efeitos toxicológicos adversos (IBGE, 2012).

Apesar disso, durante mais de sete anos a ANVISA não deu o seu parecer sobre a reavaliação do glifosato. Desta forma após a publicação dos resultados da pesquisa realizada pela IARC, o Ministério Público Federal (MPF) cobrou da ANVISA uma explicação e urgência na publicação dos resultados.

O MPF se baseia em aspectos legais para cobrar urgência da ANVISA. De acordo com Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, e o Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002, os agrotóxicos com características carcinogênicas, de

acordo com os critérios utilizados pela IARC devem ser proibidos (ANVISA, 2015).

3.3 Limites máximos permitidos

Devido à crescente gama de problemas relatando a contaminação ambiental e deterioração da saúde humana envolvendo o uso de agrotóxicos, diversas legislações estabelecem limites máximos permitido para este composto, tanto em águas superficiais como valores para potabilidade.

Na Europa, os valores são considerados os mais restritivos, sendo que a Diretiva Europeia 80/778/EEC, de 1989 adota um limite individual máximo de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (independente da classificação toxicológica), sendo que soma total de agrotóxicos e seus metabólicos não pode ultrapassar $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ em água para consumo humano.

A União Europeia determina que glifosato e AMPA sejam monitorados tanto em água e solos, como nos produtos destinados à alimentação humana, tais como frutas, legumes e produtos de origem animal, devido à sua presença na cadeia alimentar.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental determinou uma quantidade máxima de $700 \mu\text{g.L}^{-1}$ de glifosato nas águas potáveis.

No Brasil a Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde estabelece um limite máximo de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a soma dos compostos glifosato e AMPA. Neste sentido, vale destacar a evolução na legislação, já que a portaria anterior a esta, Portaria MS n.º 1469 de 29 de dezembro de 2000, apresentava o mesmo limite, porém não contemplava o AMPA.

É importante salientar que apesar de serem importantes, estas legislações nem sempre garantem a segurança para a saúde do consumidor. Isso pode ser

atribuído ao fato de que a cada dia surgem novos compostos potencialmente perigosos que não são considerados nas legislações. Outro agravante é que não há uma fiscalização eficiente sobre as análises e resultados apresentados pelas companhias sobre a potabilidade da água distribuída à população.

3.4 Determinação e quantificação

A aplicação de qualquer legislação que estabelece limites máximos de concentração para diversas substâncias só é possível devido às diversas técnicas de determinação e quantificação.

Apesar de serem essenciais para a identificação e quantificação de microcontaminantes, estas técnicas são em geral difíceis e complicadas por se trabalhar com quantidades da ordem de microgramas.

Menezes e Heller (2005) afirmam que a detecção de agrotóxicos em água tem sido muito limitada ao atendimento da legislação pertinente, sendo que a sua inclusão em planos de monitoramento não é comum, principalmente em virtude do custo elevado de detecção e da necessidade de pessoal especializado.

Em se tratando do herbicida glifosato e do seu metabólito AMPA as análises são ainda mais delicadas. De acordo com Hsu e Whang (2009), isso ocorre devido às características como altas solubilidades, insolubilidade em solventes orgânicos e baixa volatilidade.

A alta polaridade e solubilidade em água são os principais obstáculos para a extração destes compostos a partir de matrizes aquosas, dificultando a análise.

Queiroz *et al.* (2011) cita diversos métodos para quantificar glifosato, dentre elas estão a espectrofotometria, eletroforese, cromatografia em fase gasosa, cromatografia em fase líquida de alta eficiência, cromatografia em camada delgada, cromatografia de troca iônica e voltametria.

Atualmente as tecnologias mais usadas para identificação de glifosato são a cromatografias gasosa (GC), a cromatografia líquida (CL) e a cromatografia iônica (CI).

De acordo com Amarante Junior *et al.* (2002b), a determinação do glifosato por cromatografia necessita de adaptações que podem ser reações de derivação ou, ainda, alteração de alguma propriedade física que possa ser relacionada à quantidade de glifosato na amostra.

No Laboratório de Saneamento da UFES, foi desenvolvida uma metodologia de identificação baseada na cromatografia líquida utilizando derivatização da molécula de glifosato. Os resultados foram descritos em Pádua (2009). O estudo encontrou um bom limite de detecção (LD) do herbicida glifosato. Para uma faixa de trabalho de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ a $1500 \mu\text{g.L}^{-1}$, conseguiu-se um limite de detecção de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Este resultado é 100 vezes menor do que o permitido nas legislações brasileiras e, portanto muito adequado para se avaliar a potabilidade considerando o parâmetro glifosato + AMPA.

3.4.1 Cromatografia iônica

Apesar das tecnologias de cromatografia gasosa e líquida serem muito utilizadas para determinação de glifosato e AMPA, elas ainda são demoradas, com várias etapas que comprometem o resultado final.

Nos últimos anos, a cromatografia de íons tem sido empregada em diversos trabalhos e tem apresentado bons resultados. Chalom *et al.*, 2010 realizou uma pesquisa para detecção direta do glifosato e AMPA em águas superficiais pelo método de cromatografia de íons sem a necessidade de qualquer tipo de derivação da molécula de glifosato.

De acordo com este autor, quando se utiliza cromatografia de íons para detectar glifosato, não há necessidade de uma preparação prévia da amostra.

Neste caso, o herbicida é analisado como ânion e detectado com um detector condutimétrico que permite obter limites de quantificação, na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$

Tanto o AMPA quanto o glifosato formam moléculas carregadas em solução variando suas cargas com o pH do meio, o que permite que estas moléculas ionizadas sejam quantificados por cromatografia de íons (SANTOS, 2013)

Santos *et al.* (2013) desenvolveram um método de determinação do glifosato e AMPA por cromatografia iônica com detecção condutimétrica. Os resultados apresentaram os seguintes limites de quantificação (LQ) e detecção (LD): LD = $40\mu\text{g.L}^{-1}$, LQ= $50\mu\text{g.L}^{-1}$ para o glifosato e LD= $50\mu\text{g.L}^{-1}$, LQ= $125\mu\text{g.L}^{-1}$ para o AMPA. Os autores concluíram que o método apresentou boa recuperação tanto para o glifosato como para o AMPA.

3.5 Tratamento de água e remoção de microcontaminantes

A presença de micropoluentes em mananciais pode trazer dificuldades para o tratamento da água, visto que muitos deles não são completamente removidos nos tratamentos mais utilizados atualmente.

O sistema de tratamento convencional (que contempla as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção) é a tecnologia mais amplamente utilizada para tratamento de água para abastecimento, principalmente no Brasil.

Existem diversos fatores que colocam em discussão a confiabilidade dos tratamentos de água atualmente usados, como por exemplo:

- A modernização da indústria química que passa a produzir cada vez mais substâncias sintéticas, com características tóxicas ao homem e ao meio ambiente;

- Problemas crescentes relacionados à eficiência dos processos de tratamento de resíduos, água e efluentes que faz com que uma concentração maior de substâncias contaminantes alcance os compartimentos ambientais;
- Modernização das técnicas de identificação e quantificação de compostos, capazes de detectar substâncias a nível traço.

Apesar de ser considerado um microcontaminante, o glifosato atualmente não é considerado um problema quando se trata de águas potáveis geradas a partir do tratamento convencional, isso porque diversos trabalhos já demonstraram que o glifosato pode ser removido durante as etapas deste processo.

Um dos primeiros trabalhos neste campo foi realizado por Speth (1993) que verificou em plantas piloto a oxidação de glifosato por diferentes produtos químicos de desinfecção. Os resultados alcançados se mostraram eficientes, onde o glifosato com uma concentração de $796 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi reduzida para $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ através da oxidação por cloro.

A remoção de glifosato no tratamento convencional é dependente da turbidez da água bruta, além disso, a oxidação com cloro e ozônio é efetiva na remoção do glifosato (SPETH, 1993).

Um estudo da remoção de glifosato no sistema de tratamento convencional foi realizado na UFES e os resultados estão descritos em Pádua (2009).

Este estudo revelou que a combinação das etapas de coagulação, floculação e sedimentação contribuíram com 57% de remoção do herbicida. Após a etapa de filtração, a remoção foi de 79% e após a etapa de desinfecção, a remoção foi de 90% para concentração inicial adicionada a água bruta de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ (PÁDUA, 2009). No estudo de avaliação do poder de oxidação do permanganato de potássio em relação ao glifosato, observou-se que a

remoção de glifosato após a etapa de pré-oxidação foi de 24% para concentração inicial de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Quando foi utilizada a pré-oxidação com cloro (PO), e após a etapa de desinfecção, não foi detectada a presença de glifosato na água tratada, considerando a limite de detecção de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Em seu estudo Gorza *et al.* (2014) conseguiram uma eficiência de 100%, a partir de uma concentração de 630 $\mu\text{g.L}^{-1}$, utilizando o tratamento convencional associado à tecnologia de pré oxidação com cloro, para a remoção de glifosato e AMPA.

A Resolução Conama 357/2005 sugere os estágios de tratamento que devem ser realizados a partir da classificação dos corpos hídricos (tabela 4).

Tabela 4: Estágios de tratamento indicados de acordo com a classificação dos corpos d'água, de acordo com a Resolução Conama 357 de 2005

Classificação	Estágios de tratamento
Classe especial	Desinfecção
Classe 1	Tratamento simplificado (<i>clarificação por meio de filtração e desinfecção e correção de pH quando necessário</i>)
Classes 2 e 3	Tratamento convencional (<i>clarificação com utilização de coagulação e floculação, seguida de desinfecção e correção de pH;</i>)
Classe 3	Tratamento convencional ou avançado (membranas, carvão ativado etc) (<i>tratamento avançado: técnicas de remoção e/ou inativação de constituintes refratários aos processos convencionais de tratamento, os quais podem conferir à água características, tais como: cor, odor, sabor, atividade tóxica ou patogênica;</i>)

Fonte: CONAMA 357/2005

De acordo com a publicação, em corpos hídricos de classe 3, onde estão presentes poluentes orgânicos podem ser destinadas ao abastecimento público desde que tenha tratamento avançado.

Apesar dos bons resultados encontrados na remoção do glifosato em tratamento convencional, observa-se a escassez de estudos sobre a remoção de AMPA. Além disso, a investigação da remoção de glifosato e AMPA em processos mais avançados de tratamento se justifica pelo fato de que alguns processos são mais favoráveis à remoção de outros contaminantes que estão causando significativo impacto ambiental e problemas na saúde humana. Desta forma deve se considerar a eficiência global para remoção dos diversos microcontaminantes que podem estar presentes na água bruta.

3.6 Sistemas de filtração em membrana

A remoção de compostos orgânicos dissolvidos, de baixo peso molecular, em estações de tratamento convencionais é em geral pouco eficiente.

A presença destes contaminantes em água de abastecimento trouxe como consequência a necessidade de se desenvolver pesquisas de tecnologias alternativas e que sejam capazes de otimizar a remoção de agrotóxicos, em meio aos limites cada vez mais restritivos impostos pelos órgãos controladores da qualidade da água para o consumo humano.

Os processos de separação por membranas (PSM) são uma moderna técnica de separação físico-química que utiliza a diferença de permeabilidade entre os componentes da solução como mecanismo de separação (BUENO, 2013).

As primeiras utilizações do processo de membranas para o tratamento de água para fins potáveis foram através dos sistemas de osmose inversa para dessalinização da água do mar, no início dos anos sessenta (SCHNEIDER;

TSUTIYA, 2001). Até hoje este é o processo mais difundido e conhecido da utilização de membranas.

Silva (2008) cita que em 1990 houve um avanço do emprego da tecnologia de membranas em saneamento básico quando os Estados Unidos começaram a utilizar membranas de microfiltração e ultrafiltração derivadas de membranas usadas na hemodiálise para a produção de água potável.

Além de remover inúmeros componentes da água, o uso dos processos de separação por membrana pode proporcionar redução do custo de construção e operação, tornando essa tecnologia competitiva em relação às demais tecnologias de tratamento (SCHNEIDER; TSUTYA, 2001).

De acordo com Bueno (2013), o crescente interesse no desenvolvimento de métodos eficazes na remoção de contaminantes orgânicos presentes em água tem justificado o uso de PSM devido à qualidade e estabilidade da água produzida. O autor cita ainda as principais vantagens destes tratamentos:

- ✓ Tratamento em temperatura ambiente;
- ✓ Não envolve o uso de produtos químicos;
- ✓ Não há transformação química ou biológica de componentes durante a filtração;
- ✓ Simplicidade de operação e escalonamento;
- ✓ Pode ser operado em regime contínuo ou em batelada;
- ✓ Desenvolvimento de membranas de baixa pressão (menor gasto energético), menos propensas a incrustações e maior durabilidade.

A filtração por membranas é considerada uma técnica promissora para remoção de agrotóxicos e outros micropoluentes orgânicos presentes na água. De acordo com Scott (1995), as variáveis que influenciam este processo são:

tipo de molécula, a composição da água bruta, o material da membrana e as condições operacionais.

Mierzwa (2006) cita que os processos que se destacam na separação por membranas para tratamento de água são a microfiltração, ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose reversa (figura 10), que utilizam pressão hidráulica como força motriz para separar a água dos contaminantes.

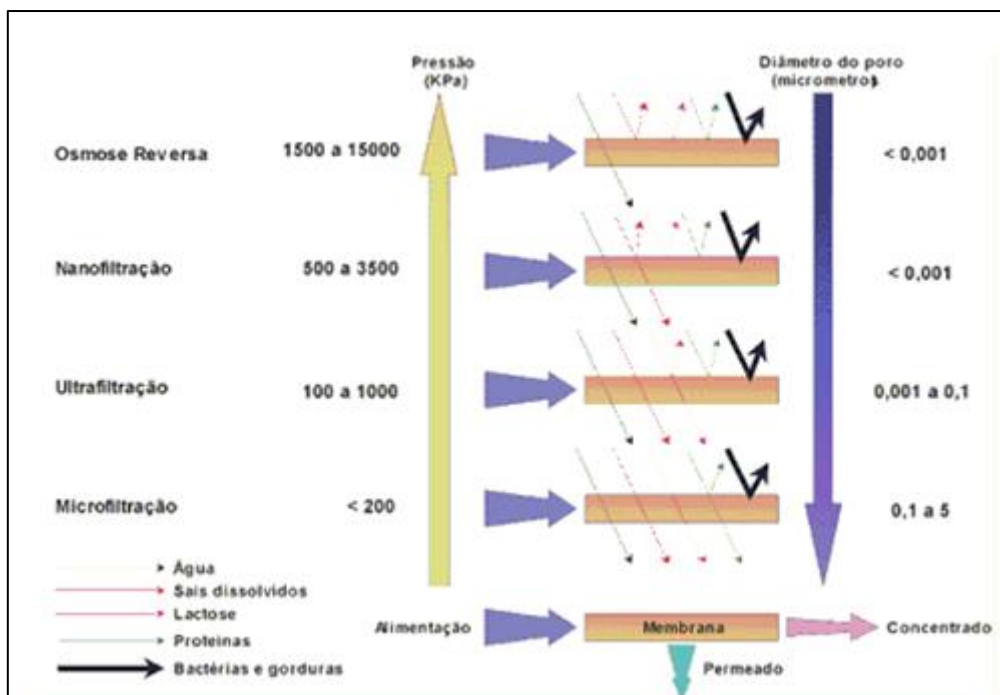


Figura 10: Capacidade dos principais processos de separação por membranas que utilizam pressão hidráulica como força motriz.

Fonte: Mierzwa (2006)

A pressão de operação é inversamente proporcional ao tamanho dos poros. Desta forma, pode se destacar que dentre os processos apresentados, a osmose reversa utiliza uma faixa de pressão maior, tendo assim um maior gasto energético. Em contrapartida apresenta uma eficiência melhor na remoção de partículas pequenas.

Nos PSM estão envolvidos três fluxos distintos (figura 11) que são conhecidos como alimentação, concentrado e permeado (MIERZWA, 2006).

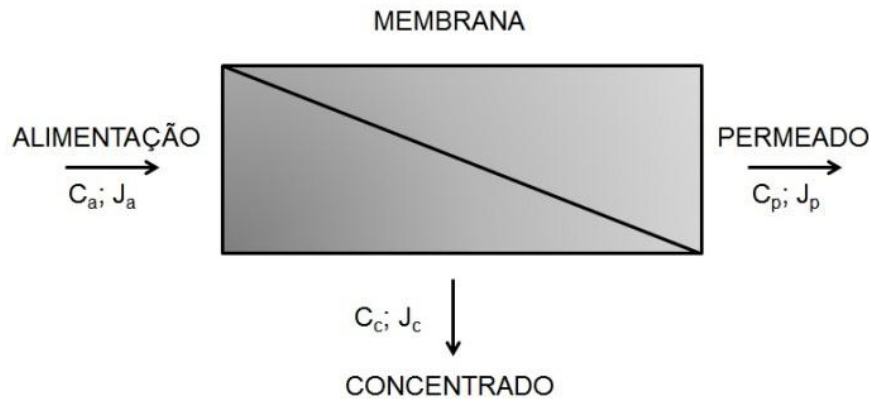


Figura 11: Representação esquemática dos fluxos existentes nos PSM

Fonte: Mierzwa (2006)

Onde:

J_a = Fluxo na alimentação ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)

J_p = Fluxo no permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)

J_c = Fluxo no concentrado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)

C_a = Concentração do contaminante na alimentação ($\mu g \cdot L^{-1}$)

C_p = Concentração do contaminante no permeado ($\mu g \cdot L^{-1}$)

C_c = Concentração do contaminante no concentrado ($\mu g \cdot L^{-1}$)

Os PSM funcionam da seguinte forma: durante o tratamento, a água é bombeada contra a superfície da membrana, produzindo assim uma corrente de produto (permeado) e outra de rejeito (concentrado). A membrana é semipermeável, sendo permeável para alguns componentes específicos da corrente de alimentação, em virtude de certas características, e menos permeável para outros. Os componentes impermeáveis são retidos e permanecem no lado da corrente de alimentação, formando o que se denomina como concentrado ou rejeito (METCALF E EDDY, 2003).

Os PSM podem ser operados de três formas distintas (figura 12), de acordo com o fluxo de permeado e pressão da transmembrana aplicada. No primeiro

modo, os sistemas podem ser operados a fluxo constante e pressão variável (aumento durante o período de operação). No segundo modo, a pressão é mantida constante, sendo permitida a variação do fluxo (diminuição ao longo do período de operação). A última alternativa é permitir a variação tanto no fluxo, como da pressão.

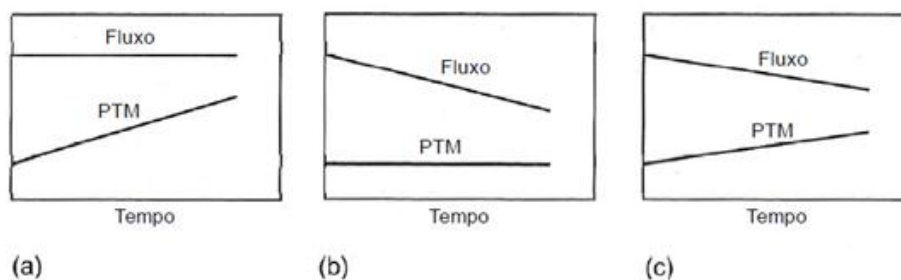


Figura 12: Modos de operação do PSM (a) fluxo constante (b) pressão constante (c) Fluxo e pressão variáveis

Fonte: Metcalf e Eddy, 2003)

Na separação por membranas, a operação pode se dar de duas formas diferentes em relação ao fluxo, que pode ser dead-end ou cross-flow (figura 13). No tipo “dead-end”, o fluxo de alimentação é bombeado e forçado a escoar perpendicularmente à superfície da membrana (HABERT *et al.*, 2006). No modo “cross-flow”, a alimentação é feita tangencialmente à superfície da membrana, originando duas correntes de saída, o concentrado e o permeado.

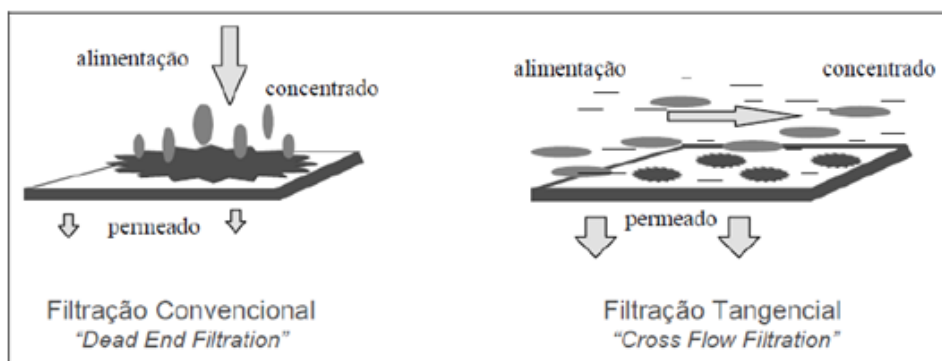


Figura 13: Esquematisação dos fluxos “dead end” e “cross flow”

Fonte: Habert *et al.* (2006)

De acordo com Cheryan (1998), no modo “dead-end” há um acúmulo de substâncias na superfície da membrana, formando uma torta, que vai aumentando de tamanho ao longo do tempo. Isso faz com que ocorra a diminuição gradativa da taxa de permeação, uma vez que os materiais retidos próximos à superfície da membrana provocam resistência adicional à transferência de massa do fluido, exigindo desta forma limpezas frequentes da membrana.

Já no modo “cross flow”, o acúmulo de contaminantes sobre a superfície da membrana é menor, uma vez que as forças de adesão da torta sobre a membrana são compensadas pelas forças de lavagem (cisalhamento) do fluido, o que permite que o sistema opere em condições de regime de transferência de massa (SILVA, 2009).

Segundo Vidal (2006) há nos PSM uma grande tendência de deposição de constituintes nas membranas provenientes dos efluentes. Este fenômeno é conhecido como colmatção e pode interferir em diversos aspectos relativos ao desempenho do sistema, como: permeabilidade da membrana (taxa de aplicação), vida útil das membranas, necessidade de pré-tratamento, métodos de limpeza, dentre outros. Ainda de acordo com o autor, as partículas se depositam nas membranas segundo três mecanismos principais:

- Estreitamento dos poros: ocorre adsorção das moléculas de soluto da membrana no interior de seus poros devido às interações físico-químicas com o material da membrana.

- Obstrução do poro: quando as partículas presentes na solução se alojam ao longo de toda área do poro.

- Formação de depósito (fouling): ocorre com deposição do material em suspensão sobre a superfície da membrana.

As desvantagens do efeito do fouling são: diminuição no fluxo, aumento da pressão transmembrana (gerando maior demanda de energia), biodegradação dos materiais das membranas, diminuição dos intervalos entre as limpezas químicas e redução significativa do tempo de vida útil das membranas (SANTOS, 2013).

Quando ocorre fouling, o fluxo não é recuperado apenas com uma limpeza física. É necessário uma limpeza química para se obter recuperação parcial ou total de permeado.

Outro fenômeno que pode prejudicar a eficiência do processo é a polarização por concentração, que ocorre quando há aumento da passagem de soluto através da membrana. Neste caso ocorre também a redução do fluxo de permeado devido ao aumento da pressão osmótica na superfície da membrana, o favorecimento de incrustações por deposição, e a precipitação de soluto caso a concentração exceda o limite de solubilidade da solução (MULDER, 1996).

De acordo com Scott (1995) a remoção de contaminantes por PSM pode ser explicada pelos seguintes fatores:

- **Tamanho dos poros e das espécies contaminantes:** a capacidade de retenção das membranas para a molécula de um contaminante é medido através da fração de poros da membrana que são menores que a molécula;
- **A carga de superfície da membrana juntamente com o momento dipolo do contaminante:** moléculas com dipolo podem facilmente orientar-se para ter uma interação de carga favorável entre a membrana e a molécula que conduz sua permeação. Entretanto a capacidade de retenção da membrana é

seriamente comprometida no caso da presença de contaminantes polares competindo com a água;

- **Capacidade de adsorção de compostos orgânicos na superfície da membrana:** as características de adsorção da matéria orgânica na superfície da membrana são regidas por uma variedade de fatores: concentração de matéria orgânica, sua natureza distribuição em massa, concentração de íons de cálcio e propriedades físicas e químicas da membrana.

Schneider e Tsutiya (2001) citam ainda outros fatores que podem influenciar a remoção de solutos, dentre eles:

- a) Dimensão e morfologia dos solutos;
- b) Rugosidade e propriedades químicas da superfície da membrana;
- c) Propriedades químicas da água de alimentação;
- d) Fatores hidrodinâmicos (tensão de arraste e forças de cisalhamento na superfície da membrana);
- e) Grau da compactação do filtro.

As membranas utilizadas nos equipamentos de tratamento de água podem apresentar configurações variadas, como, por exemplo, placas planas, fibras ocas, tubulares e enroladas em espiral. Comercialmente, a configuração típica das membranas de osmose reversa e nanofiltração é a enrolada em espiral; para as membranas de micro e ultrafiltração existem também as configurações tubular e fibra oca ou capilar.

As membranas de fibra oca são mais utilizadas nos processos de UF e MF. Vickers (2005) apresentou as vantagens e desvantagens das membranas de fibra oca, que podem ser visualizadas na tabela 5.

Tabela 5: Vantagens e desvantagem dos módulos de fibra oca

Vantagens	Alta densidade de empacotamento (relação entre a área da membrana e o volume do módulo)
	Resistência mecânica bidirecional (possibilidade de retrolavagem)
Desvantagem	Não são intercambiáveis. Módulos de diferentes fabricantes não podem fazer arranjos.

Fonte: adaptado de Vichers (2005)

Outro aspecto de grande relevância nos processos de separação por membranas (principalmente para membranas poliméricas) refere-se aos materiais de fabricação (MIERZWA, 2006).

Ainda de acordo com Mierzwa (2006), isso é devido ao fato de que os tipos de polímeros utilizados na fabricação das membranas podem ter as seguintes características que influenciam o tratamento:

- **Potencial para a formação de depósitos.** Esta característica está associada com a afinidade ou não do polímero pela água, ou seja, hidrofiliidade ou hidrofobicidade. Membranas hidrofílicas têm uma menor propensão para a formação de depósitos, o que irá resultar em uma maior produtividade;

De uma maneira geral, a maioria dos polímeros não possui afinidade pela água. Desta forma, sempre que se utiliza PSM para tratamento de água, deve se escolher membranas com materiais que tenham uma menor hidrofobicidade.

- **Resistência a agentes oxidantes.** Isso porque alguns tipos de polímeros podem ser degradados por compostos oxidantes, como cloro e seus derivados. Desta forma, caso o material da membrana seja fabricado com estes polímeros deve se evitar a exposição a estes agentes.

A utilização de materiais resistentes a agentes oxidantes ocorre mais frequentemente nos processos de UF e MF. Por isso a utilização dos processos de NF e OR possui restrições para o tratamento de água bruta sem algum tipo de pré-tratamento, já que podem existir agentes oxidantes neste tipo de permeado.

Metcalf e Eddy (2003) citam que existem alguns parâmetros importantes que devem ser analisados para aumentar o desempenho operacional dos PSM. Ainda segundo os autores, estes parâmetros são: fluxo, recuperação, vazões de alimentação, do permeado e do concentrado, balanço de massas, rejeição e pressão transmembrana.

O fluxo pode ser definido como a vazão do permeado por unidade de área da membrana:

$$J = \frac{Q_p}{A} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

J= Fluxo de água através da membrana ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

Q_p : Vazão do permeado (L.h^{-1})

A= Área de membrana (m^2)

Nos processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz, o fluxo permeado (J) é diretamente proporcional à diferença de pressão efetiva ($\Delta P - \Delta \pi$):

$$J = Perm (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Perm: permeabilidade hidráulica [$L \cdot (m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1})$]

ΔP [bar]: diferença de pressão aplicada entre os dois lados da membrana.

$\Delta \pi$ [bar]: diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

No caso da microfiltração e ultrafiltração, a diferença de pressão osmótica, $\Delta \pi$, entre os dois lados da membrana é muito baixa e pode ser negligenciada.

A recuperação é a fração do volume de alimentação que é convertido em permeado, num intervalo de tempo, e pode ser calculada pela seguinte equação.

$$R = \frac{V_p}{V_a} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

R= Recuperação

V_p = Volume de permeado (m^3)

V_a = Volume de alimentação (m^3)

As vazões da alimentação, do permeado e do concentrado são em geral de fácil medição quando o equipamento conta com tanques graduados. A relação existentes entre as vazões é dado pela equação 4.

$$Q_a = Q_p + Q_c \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

Q_a = Vazão de alimentação ($L \cdot h^{-1}$)

Q_p = Vazão do permeado ($L \cdot h^{-1}$)

Q_c = Vazão do concentrado ($L \cdot h^{-1}$)

A rejeição é o percentual de remoção de um determinado contaminante da água de alimentação e pode ser calculada como:

$$r (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

r = rejeição

C_a = Concentração do contaminante na alimentação ($\mu\text{g. L}^{-1}$)

C_p = Concentração do contaminante no permeado ($\mu\text{g. L}^{-1}$)

C_c = Concentração do contaminante no concentrado ($\mu\text{g. L}^{-1}$)

A pressão transmembrana é o gradiente de pressão necessário para o transporte de água através da membrana.

No modo cross flow, a PTM pode ser calculada como:

$$PTM = \left(\frac{P_a + P_c}{2}\right) - P_p \quad (\text{Equação 6})$$

No modo dead-end (onde não há produção de concentrado), a PTM é dado por:

$$PTM = P_a - P_p \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

PTM= Pressão Transmembrana (KPa)

P_a = Pressão na linha de alimentação (KPa)

P_p = Pressão na linha de permeado (KPa)

P_c = Pressão na linha de rejeito ou concentrado (KPa)

O balanço de massas é considerado importante para se avaliar a maneira como está ocorrendo a retenção e é dado pela seguinte equação:

$$Q_a \cdot C_a = Q_p \cdot C_p + Q_c \cdot C_c \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

C_a = Concentração do contaminante na alimentação ($\mu\text{g. L}^{-1}$)

C_p = Concentração do contaminante no permeado ($\mu\text{g. L}^{-1}$)

C_c = Concentração do contaminante no concentrado ($\mu\text{g. L}^{-1}$)

Quando o resultado da equação é igual a zero significa que não há adsorção. Quando o resultado é diferente de zero, está ocorrendo também o fenômeno da adsorção entre o contaminante e a superfície da membrana (possivelmente na torta que se forma na superfície da membrana).

O balanço de massas pode ainda ser calculado pela equação 9.

$$BM = \frac{V_p \cdot C_p + V_c \cdot C_c}{V_a \cdot C_a} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

BM: Balanço de massa (%)

V_a = Volume na alimentação (L^{-1})

V_p = Volume no permeado (L^{-1})

V_c = Volume no concentrado (L^{-1})

C_a = Concentração do contaminante na alimentação ($\mu\text{g. L}^{-1}$)

C_p = Concentração do contaminante no permeado ($\mu\text{g. L}^{-1}$)

C_c = Concentração do contaminante no concentrado ($\mu\text{g. L}^{-1}$)

A adsorção pode ser calculada pela equação 10:

$$ADS(\%) = 100 - BM \quad (\text{Equação 10})$$

A massa de soluto adsorvida por unidade de área da membrana pode ser calculada pela Equação 11:

$$M_{ads} = ((V_a \cdot C_a - (V_p \cdot C_p + V_c \cdot C_c)))/A \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

M_{ads} : Massa do composto adsorvida por unidade de área ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)

A: área da membrana (cm^2)

Yoon *et al.* (2005) apresentaram uma relação entre a adsorção e o coeficiente de partição octanol/água. Segundo os autores, substâncias com $\log k_{ow} > 2,8$ (substâncias lipofílicas) apresentam uma tendência maior para a adsorção. Em compensação substâncias com $\log k_{ow} < 2,8$ (substância hidrofílicas como o glifosato), apresentaram uma tendência menor para a adsorção (<25%).

Além das inerentes vantagens dos PSM, o aumento da rigidez imposta pelas regulamentações ambientais nas últimas décadas também contribuiu decisivamente para o crescente emprego da tecnologia de separação por membranas (SANTOS, 2013) o que se comprava pela quantidade de estudos que avaliam a remoção de microcontaminantes através dos processos de membrana.

Souza (2013) avaliou em escala piloto a eficiência de remoção dos agrotóxicos 2,4-D e ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) e do metabólito 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) através do processo de nanofiltração (NF). A pesquisa foi realizada no LABSAN/UFES utilizando como efluente de alimentação, água filtrada contaminada e obteve como resultado uma eficiência superior a 98,4% para a remoção dos compostos.

Bueno (2013) realizou um trabalho com o objetivo de avaliar a retenção dos agrotóxicos metomil, carbofurano e carbaril através dos processos de nanofiltração e osmose reversa (OR). Utilizando água de alimentação (superficial com e sem pré-tratamento) e uma concentração inicial de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cada composto, obteve-se uma eficiência melhor no processo de OR para todos os compostos, sendo que a remoção média encontrada para as diferentes membranas de OR variou de 95,1% a 75,2%.

Alguns trabalhos (XIE *et al.*, 2010; SAITUA *et al.*, 2012 e SANTOS, 2013) avaliaram a remoção de glifosato por PSM em amostras ambientais e sintéticas.

Utilizando a NF, Xie *et al.* (2010) avaliaram a método de remoção do glifosato em solução. No trabalho foram utilizadas 3 tipos de membranas, Desal-5 DK, Desal-5 DL e NTR-7450, todas carregadas negativamente. Os resultados demonstraram que nas condições mais favoráveis a rejeição de glifosato foi superior a 95%.

Outro trabalho avaliando a remoção de glifosato através do processo de NF foi realizado por Saitúa *et al.* (2012). Os testes foram realizados utilizando efluente sintético e de água bruta enriquecidos glifosato com concentrações na faixa de 48 a 240 mg.L^{-1} . Os ensaios foram executados avaliando-se os efeitos de concentração, pressão e pH sobre a rejeição de glifosato. Os autores encontraram uma rejeição de glifosato superior a 80% embora tenham utilizado um contaminante com peso molecular inferior a massa molar de corte da membrana empregada.

Santos (2013) estudou a capacidade do sistema de osmose inversa de bancada na remoção de glifosato e AMPA. Utilizando efluente sintético com concentrações de 5.000, 10.000, 20.000 e $50.000 \mu\text{g.L}^{-1}$ de glifosato comercial e efluente contendo glifosato e AMPA com concentração de $5.000 \mu\text{g.L}^{-1}$, no trabalho variou-se os parâmetros pressão, o fluxo de alimentação, o tempo de

operação, o pH e a concentração de glifosato na solução de alimentação. Desta forma, observou-se que a OR teve em todos os experimentos uma boa resposta quanto a rejeição de glifosato em que a mesma variou entre 74,2% a 98,6 %. Os resultados encontrados para a rejeição do efluente contendo glifosato e AMPA chegaram a 93%.

Seguindo outra linha de estudo, Carneiro *et al.* (2015) investigaram a adsorção de glifosato em membranas biopoliméricas. Os materiais usados foram quitosana, alginato e uma mistura dos dois materiais. Com o objetivo de estudar a cinética de adsorção, a pesquisa utilizou 0,0004 g (aproximadamente 1 cm^2) das amostras dos três tipos de membrana (alginato, quitosana, mistura de alginato e quitosana). As membranas foram adicionadas a 50 ml de solução de glifosato ($30 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) e colocadas em frasco de erlenmeyer. Estes frascos foram agitados num agitador orbital a 100 rpm a 25° . A cada 30 minutos, uma alíquota de 1 ml era coletada para quantificação do herbicida. Os resultados demonstraram que a membrana de alginato não apresentou nenhuma adsorção do herbicida, enquanto as membranas de quitosana e de quitosana / alginato foram capazes de adsorver 10,88 e 8,70 mg de glifosato por grama de membrana (ou 4,35 e $3,48 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}$). Os autores do estudo concluíram que o emprego de membranas biopoliméricas pode ser um método versátil para remoção de produtos químicos agrícolas do abastecimento de água.

3.6.1 Ultrafiltração

Em geral, o tratamento de água visando à produção de água potável utiliza os processos de MF e UF com maior frequência do que os outros PSM existentes. A exceção ocorre quando o objetivo é a dessalinização de águas salgadas onde a OR é o processo mais indicado.

A utilização de MF e UF para este fim possui algumas vantagens que foram citadas no trabalho de Schneider e Tsutiya (2001):

- Não há necessidade de um pré-tratamento com a utilização de produtos químicos como ocorre com frequência no tratamento convencional. Esta prática muito utilizada no TC onera o tratamento, além de trazer inconvenientes para o descarte do lodo que possui altas concentrações destes produtos;
- A qualidade da água tratada não é muito influenciada pela qualidade da água de alimentação;
- Possibilidade de remoção de partículas menores que o tamanho dos poros, devido à formação de tortas na superfície da membrana;
- A capacidade de expansão da planta e da produção com maior facilidade do que no TC;
- Facilidade de implantação e operação das plantas, que em geral são compactas;

Yoon *et al.* (2006) apresenta ainda outras vantagens para utilização de UF, como o fato de utilizar um menor consumo de energia e por apresentar eficiência para remover contaminantes orgânicos.

De acordo com Yoon *et al.* (2006), o processo de ultrafiltração pode ser o mais adequado para o tratamento de água para abastecimento, onde a preocupação são os contaminantes orgânicos.

As membranas de ultrafiltração têm capacidade para separação de moléculas orgânicas por isso elas são caracterizadas pelo peso molecular de corte (*cut-off*) e não pelo diâmetro de poro da membrana (USEPA, 2005). O *cut-off* é valor da massa molar para a qual a membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95%, geralmente expresso em Daltons ($1 \text{ Da} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$)

Degrémont (2007) afirma que, o peso molecular de corte das membranas de ultrafiltração em geral variam de 2 KDa a 400 KDa. Embora esta propriedade seja importante quando da escolha de uma membrana para determinado tratamento, ela não pode ser avaliada isoladamente. Isso porque a rejeição não

depende apenas do tamanho do poro, mas também da característica e material da membrana utilizada, das características do efluente de alimentação, das condições operacionais, dentre outros.

Uma das grandes vantagens da utilização de UF para tratamento de águas de abastecimento é a possibilidade de substituição de todas as etapas do tratamento convencional. Isso significa que este tipo de processo pode substituir integralmente o tratamento convencional sem perdas da qualidade no efluente final. No caso dos processos de NF e OR, dependendo da qualidade da água de alimentação, estes processos irão atuar como uma etapa adicional do tratamento, geralmente com etapas anteriores para retirada de materiais corrosivos que podem danificar as membranas nestes tipos de processos.

Porém, na utilização de UF como etapa única, a eficiência não será adequada se a água bruta possuir microcontaminantes que não são eliminados neste processo. Como forma de se contornar este problema, há uma tendência nas estações em se usar o processo combinado de CAP/UF (carvão ativado em pó + Ultrafiltração). Segundo Degrémont (2007) este processo (figura 14) foi desenvolvido e aprimorado pela empresa Aquasource e é conhecido como processo CRISTAL (*Combined Reactors Integrating a Separation by membranes and Treatment by Adsorption in Liquid*).

Degrémont (2007) afirma que dosagens típicas de 2 a 10 mg.L⁻¹ de CAP é possível melhorar a remoção de COT, compostos orgânicos (que causam gosto e odor) e pesticidas.

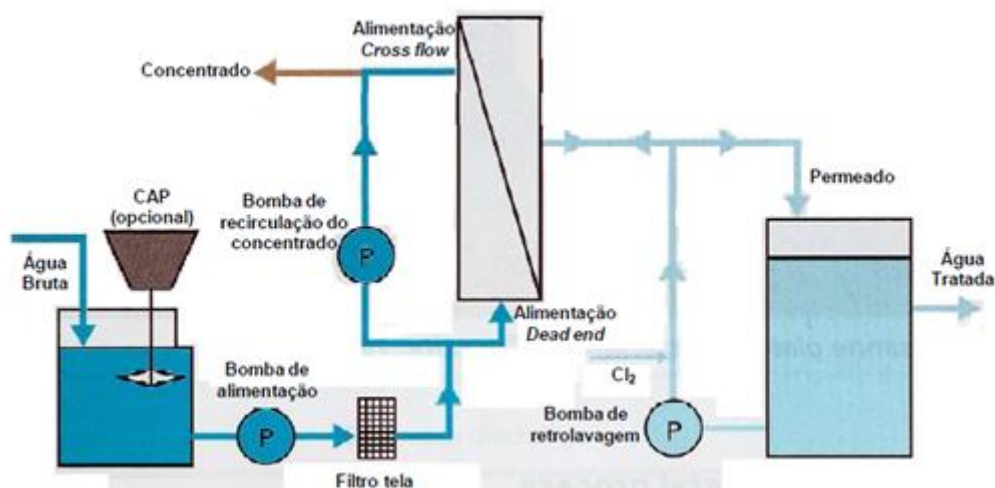


Figura 14: Desenho esquemático de uma planta de UF associada com a adsorção por carvão ativado.

Fonte: Degremont (2007)

Ribeiro e De Luca (1998) consideram que o tipo de membrana, bem como o processo completo de tratamento para a produção de água potável, a escolha de um tratamento específico, combinado ou associado (CAP, oxidação) e a composição de água bruta (matéria orgânica, micropoluentes, amônia, etc) interferem na qualidade da água produzida.

Visando a remoção de glifosato através do processo de UF, o trabalho desenvolvido por Speth (1993) verificou o efeito da remoção utilizando água contaminada com padrão de glifosato ($796 \mu\text{g.L}^{-1}$) e membranas com fator de corte de massa molar (KDa) de 0,5, 1, 100 e um microfiltro de $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro. Os resultados encontrados demonstraram que a remoção chegou a 100% quando foi utilizado a membrana de 0,5 KDa. Para as demais a eficiência não foi tão significativa sendo de 50% para membrana de 1 kDa e para a membrana de 100 KDa e o filtro de $0,45 \mu\text{m}$ não removeu o glifosato.

No Brasil um estudo importante foi realizado por Mierzwa (2006). Este estudo faz parte do grupo de pesquisas realizadas pelo PROSAB e teve como objetivo a obtenção de conhecimento teórico e prático sobre os PSM para tratamento

de água. Desta forma o projeto utilizou uma instalação piloto no ETA do Alto da Boa Vista/ Reservatório Guarapiranga em São Paulo.

Os resultados encontrados demonstraram uma boa eficiência de remoção de matéria orgânica (80,39%), substâncias que absorvem radiação ultravioleta (66,37%), além de alta eficiência para remoção de microrganismos, onde obteve-se uma remoção de 100% para coliformes totais e *Escherichia Coli*.

Silva (2008) avaliou a remoção de células de cianobactérias e cianotoxinas por meio de ultrafiltração (UF) em escala piloto, utilizando como efluente a água bruta captada às margens da Lagoa da Pampulha em Belo Horizonte, Minas Gerais. Os resultados encontrados nesta pesquisa demonstraram que o sistema foi eficiente para remover completamente microcistina, *Escherichia coli*, células de algas e cianobactérias. Além de apresentar boa eficiência na remoção de cor e turbidez.

Dando continuidade ao trabalho de Mierzwa (2006), Oliveira (2010) utilizou a mesma instalação piloto, operando o sistema durante o período de seis meses. Obtendo resultados semelhantes aos encontrados por Mierzwa (2006), a pesquisa demonstrou ainda que a UF mostrou uma eficiência de 30,91% na remoção de trihalometanos e 98,98% na rejeição da contagem de bactérias heterotróficas. Comparando a qualidade dos efluentes produzidos na instalação piloto e no tratamento convencional, Oliveira (2010) observou que o permeado da UF apresentou qualidade melhor principalmente em relação ao parâmetro turbidez.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados de modo a se fazer a avaliação da capacidade do sistema de ultrafiltração na remoção glifosato e AMPA das águas de alimentação (bruta e destilada) variando o tempo, a concentração e o pH, sendo:

- 3 ensaios onde houve variação da solução de alimentação (glifosato ou AMPA ou glifosato e AMPA) e do tempo;
- 27 ensaios onde houve variação da solução de alimentação e do pH;
- 18 ensaios onde houve variação da solução de alimentação e da concentração dos contaminantes.

Na Figura 15 é apresentado o fluxograma geral da pesquisa.

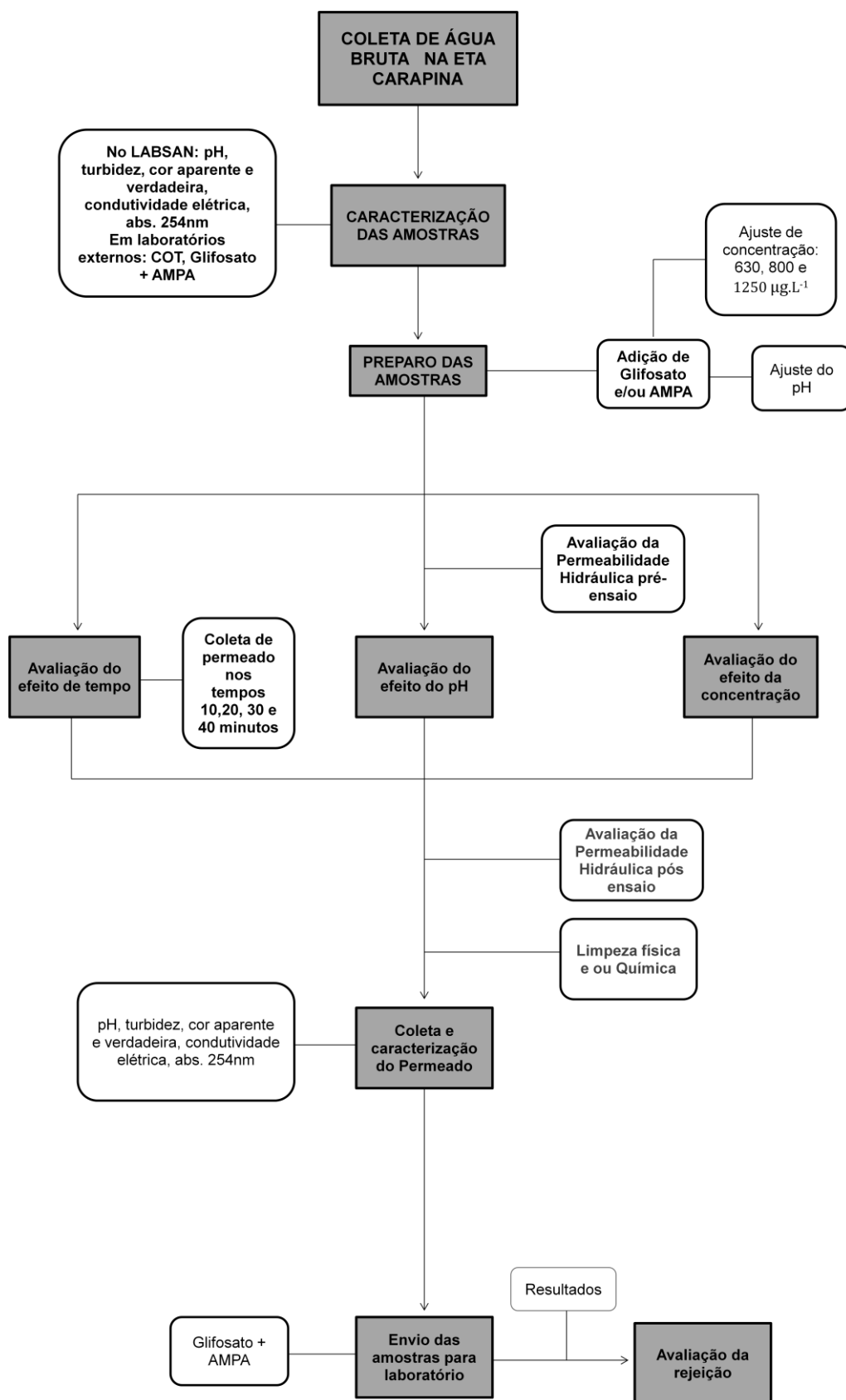


Figura 15: Fluxograma geral das etapas de trabalho desenvolvidas na pesquisa

4.1 Materiais

4.1.1 Unidade de Filtração em bancada

O equipamento utilizado na pesquisa (figura 16) foi a unidade de bancada fornecido pela empresa PAM MEMBRANAS Seletivas.



Figura 16: Unidade de Microfiltração/ Ultrafiltração e osmose reversa em escala de bancada

O equipamento apresentado acima está esquematizado na figura 17 e todos os itens que o integram descritos na tabela 6.

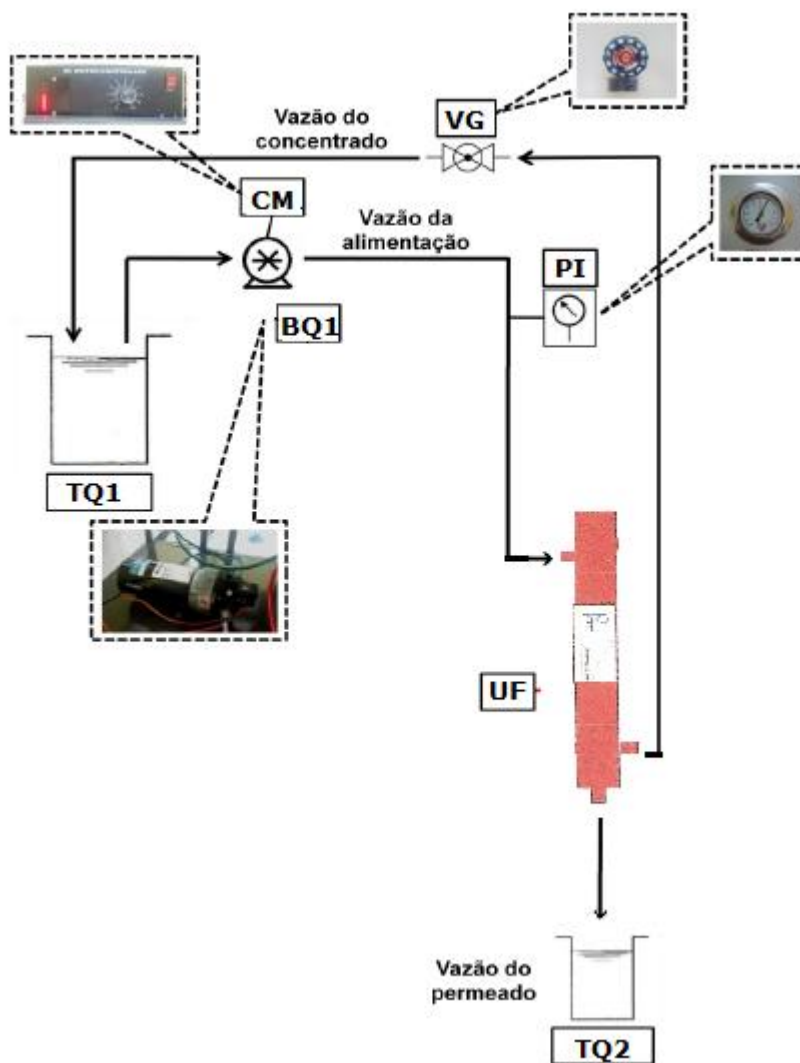


Figura 17: Desenho esquemático da unidade de ultrafiltração em escala de bancada
Fonte: Adaptado de Souza (2013)

Tabela 6: Descrição dos itens que compõe o equipamento

Sigla	Descrição
TQ 1	Tanque PP 10 L
TQ 2	Tanque PP 5 L
BQ 1	Bomba diafragma 150 PSI (10 Bar max)
UF	Módulo de membrana de fibra oca de ultrafiltração
PI	Indicador de pressão 0-10 bar
VG	Válvula Gaveta, bronze ½"
CM	Controlador de velocidade do motor

Fonte: Pam- membranas

- O tanque TQ1 é utilizado para armazenamento das águas de alimentação e o TQ 2 para a coleta do permeado.
- A bomba diafragma tem a função de bombear o efluente presente no tanque de alimentação para o módulo de UF.
- Com o controlador de velocidade do motor (CM) é possível ajustar a rotação da bomba.
- O manômetro (PI) mede a pressão do permeado.
- A válvula de gaveta (VG) controla a pressão do permeado.

4.1.2 Membrana de Ultrafiltração

O mesmo fabricante do equipamento, a PAM Membranas Seletivas, fornece os módulos de ultrafiltração. Na tabela 7 estão as especificações do módulo utilizado fornecidas pelo fabricante.

Tabela 7: Especificações do módulo de ultrafiltração

Identificação do módulo	525
Processo	Ultrafiltração
Configuração	Pressurizado
Tipo	Geometria cilíndrica do tipo fibra oca
Material das fibras ocas	Poli (éter sulfona)
Peso molecular de corte	50 KDa
Área de filtração (m ²)	0,059
Decaimento de Pressão (0,5 bar à 5 min)	0,5
Permeabilidade Hidráulica (L(hm ² bar) ⁻¹)	45,21
Rejeição (%)	99
pH	2-13
Pressão máxima de operação (bar)	5
Temperatura máxima de operação	55° C

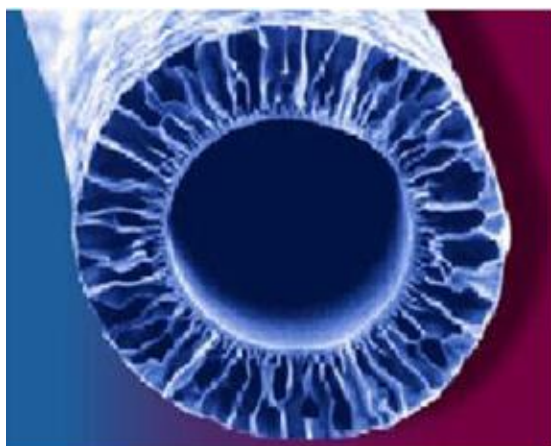
Fonte: Pam Membranas Seletivas

Na figura 18 está apresentada a fotografia do módulo de ultrafiltração utilizado, já acoplado ao equipamento de bancada. Na figura 19 são apresentados respectivamente a visão detalhada do fio de uma membrana de ultrafiltração

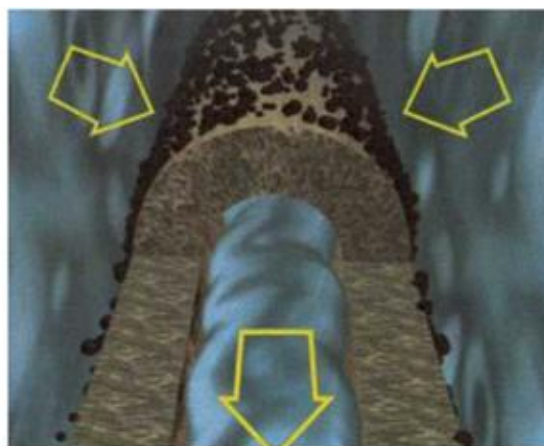
(a) e a ilustração da deposição de contaminantes na parte externa da membrana (b).



Figura 18: Módulo de ultrafiltração utilizado



(a)



(b)

Figura 19: Interior do módulo – (a) visão detalhada do fio de uma membrana de ultrafiltração (b) ilustração da deposição de contaminantes na parte externa da membrana

Fonte: PAM Membranas Seletivas

4.1.3 Reagentes

Na pesquisa foram utilizados padrões sólidos de glifosato e AMPA, fabricados pela empresa Sigma Aldrich com pureza de 99%.

As soluções estoques de glifosato e AMPA foram preparadas semanalmente durante a realização da pesquisa. As soluções foram preparadas com concentração de 1mg.L^{-1} , sendo os padrões dissolvidos diretamente em água ultra pura.

Para prevenir a perda de agrotóxico por degradação, as soluções de alimentação foram preparadas instantes antes da filtração, sendo que neste período as soluções estoque ficaram armazenadas em geladeira a 4°C e na ausência de luz (mantidas em frascos âmbar).

4.1.4 Águas de alimentação

Embora o trabalho tenha sido realizado em escala de bancada, optou-se por utilizar água bruta para que os resultados fossem mais condizentes com escala real.

De acordo com a linha de pesquisa e adequando-se aos demais trabalhos realizados no LABSAN, foram utilizadas amostras de água bruta coletadas da Estação de Tratamento de Água V (ETA Carapina) da Companhia de Saneamento Espírito Santense (CESAN), no período de agosto a dezembro de 2014.

A escolha da ETA Carapina para o fornecimento de água ocorreu devido ao fato de que atualmente esta é a principal estação responsável pelo tratamento de água proveniente do rio Santa Maria da Vitória. Sendo de vital importância para o abastecimento público no Estado do Espírito Santo, esse rio é atualmente o único manancial que abastece a região norte da cidade de Vitória,

atendendo a sede do município da Serra e aos balneários de Jacaraípe, Nova Almeida, Praia Grande, Manguinhos e Carapebus.

A coleta de água era realizada em galões e sempre no dia dos ensaios para que se evitassem alterações que prejudicassem a realização do trabalho.

Os ensaios preliminares para se determinar o tempo de operação foram realizados em água destilada.

Os ensaios de permeabilidade foram realizados utilizando água ultrapura que foi produzida com o sistema Mili-Q (Mililipore) no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAN) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

4.1.5 Equipamentos utilizados

Os seguintes equipamentos (tabela 8) foram utilizados para caracterização das águas de alimentação e permeado.

Tabela 8 - Parâmetros físico-químicos utilizados para caracterizar as águas de alimentação e permeado

Parâmetro	Equipamento	Metodologia/ Referência	Incerteza da leitura \pm %
Temperatura (°C)	Termômetro de mercúrio	-	0,1
pH	PHmetro digital de bancada - Denver Instrument UB-10	4500 B / (APHA, 2012)	0,01
Turbidez (uT)	Turbidímetro - HACH - 2100 P	2130 B (APHA, 2012)	2

Parâmetro	Equipamento	Metodologia/ Referência	Incerteza da leitura \pm %
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Condutivímetro -Tecnopon mCA 150	2510 B (APHA, 2012)	5
Cor Aparente e Real	Ultraspec 1000 – Pharmacia Biotech	2120 C (APHA, 2012)	0,3
Absorbância (UV-254nm)	Ultraspec 1000 – Pharmacia Biotech	5910 B (APHA, 2012)	0,5
COT ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Analizador de Carbono Orgânico Total TOC-L - Shimadzu	Espectrofotométrica – Infravermelho não dispersivo - NPOC	NF
glifosato + AMPA ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cromatógrafo de íons ^(A)	EPA 300.0, 300.1	0,0026
	Cromatógrafo de íons, Dionex modelo ICS 3000 com detector com célula de condutividade ^(B)	Santos <i>et al.</i> (2013)	NF

^(A) Laboratório 1

^(B) Laboratório 2

NF: não fornecido pelos laboratórios

4.2 Métodos

4.2.1 Determinação das condições experimentais de filtração

O equipamento operou no modo “cross flow” e com fixação de pressão a 2 bar (mantendo desta forma pressão constante e fluxo variável). A escolha da fixação da pressão de 2 bar foi devido aos resultados de testes anteriores, onde se observou que o equipamento não apresentava estabilidade quando era operado a pressões superiores a 2,5 bar.

Com o objetivo de se controlar as condições operacionais fixou-se a temperatura do laboratório em 25°C durante os ensaios, utilizando o ar condicionado. Esta medida foi adotada porque a temperatura da água de alimentação afeta o fluxo do permeado nos sistemas de filtração por membranas. Sendo que o aumento da temperatura provoca diminuição da viscosidade da água. Por sua vez, quando a viscosidade é menor o fluxo do permeado será maior (USEPA, 2005).

A preparação do efluente para alimentação consistiu na fortificação das águas de alimentação com um volume da solução estoque contendo glifosato, AMPA ou a soma dos dois compostos.

Os ensaios utilizando AMPA foram realizados para se estudar um possível caso real de um efluente presente no ambiente onde todo o glifosato (que tem uma meia vida curta) já tenha sido metabolizado.

Da mesma forma, estudos com águas de alimentação contendo AMPA e glifosato foram realizados para se estudar uma situação onde há presença simultânea dos dois compostos em decorrência da biodegradação.

4.2.1.1 Tempo

Esta etapa preliminar foi realizada para se determinar o tempo de operação dos ensaios de ultrafiltração. Considerando-se a permeabilidade inicial da membrana verificada no laboratório e considerando a capacidade suporte do tanque TQ 2 (5 litros), determinou-se que o tempo máximo de operação inicial seria de 40 minutos.

As soluções de alimentação foram feitas com água destilada e concentração de $630 \mu\text{g.L}^{-1}$ (para as soluções de alimentação com Glifosato, com AMPA e com os dois compostos). As coletas foram realizadas de 10 em 10 minutos.

4.2.1.2 pH

O estudo do efeito do pH é importante por causa da capacidade de ionização das moléculas de glifosato e AMPA, fazendo com que este parâmetro tenha grande influência nesta ionização.

A influência do pH interfere diretamente na recuperação do glifosato e AMPA, pois estas moléculas apresentam diferentes formas iônicas em certas faixas de pH. Além disso, o pH da água de alimentação causa uma variação na carga superficial das membranas (SANTOS, 2013).

A especificação técnica da membrana, fornecida pelo fabricante sugere que a faixa de trabalho esteja entre os pH's 2 e 13. Porém após testes preliminares verificou-se um aumento da permeabilidade da membrana após a utilização de uma solução de água destilada com um pH igual a 11.

Desta forma optou-se por trabalhar em uma faixa menor de pH (4 a 10), de forma a preservar suas características.

O ajuste de pH foi realizado empregando-se a solução diluída $0,1 \text{ g.mol}^{-1}$ de ácido clorídrico para atingir o pH igual 4 e solução diluída de hidróxido de sódio $0,1 \text{ g.mol}^{-1}$ para ajuste de pH igual a 10.

Desta forma os experimentos empregaram soluções com pH de 4 e 10 de modo a se avaliar a faixa ácida e alcalina de pH, e adicionalmente avaliou-se a remoção do pH natural da água bruta e destilada contaminada com os compostos.

4.2.1.3 Concentração

As concentrações de alimentação utilizadas neste trabalho foram determinadas em função de dois fatores:

1. Atender à Portaria MS 2914/2011 que trata da potabilidade e onde é definido que a soma das concentrações de glifosato e AMPA deve ser inferior à $500 \mu\text{g.L}^{-1}$. Desta forma todas as soluções de alimentação foram preparadas com valores superiores ao limite estabelecido.
2. Em função dos dados encontrados na literatura para trabalhos onde foi estudada a remoção de glifosato e AMPA em águas de abastecimento.

Os trabalhos mencionados acima, de onde se baseou a determinação das concentrações estão apresentados na tabela 9:

Tabela 9: Remoção de glifosato/AMPA à partir de diversos tratamentos

Trabalho	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Compostos avaliados	Matriz	Tratamento utilizado	Eficiência (%)
GORZA <i>et al.</i> , 2014	630	glifosato e AMPA	Superficial	Pré-oxidação com cloro (PO)	85
				TC + PO	100
SPETH, 1993	796	Glifosato	Superficial	UF Membrana 0,5 KDA	100
				UF Membrana 1 KDA	50
				UF Membrana 100 KDA	0

Outros estudos encontrados na literatura visando à remoção de glifosato/AMPA utilizaram concentrações muito acima do LMP na legislação brasileira e muito superiores aos relatos da presença destes compostos no meio ambiente.

Desta forma, utilizou-se as concentrações de $630 \mu\text{L}^{-1}$ (Gorza *et al.*, 2014), $800 \mu\text{L}^{-1}$ (baseado na concentração usada por Speth (1993)) e uma terceira concentração de $1250 \mu\text{L}^{-1}$, de forma a se utilizar uma concentração hipotética bem superior ao LMP pela Portaria MS 2914/2011.

4.2.2 Caracterização da água de alimentação e do permeado

A caracterização das águas de alimentação e do permeado foram realizadas avaliando-se os parâmetros: temperatura, pH, turbidez, cor, COT e absorvância, de acordo com os métodos apresentados na tabela 8.

A caracterização das amostras de água para os parâmetros temperatura, pH, turbidez, cor, condutividade e absorvância, foi realizada para todas as amostras no Laboratório de Saneamento/UFES.

A cor verdadeira foi medida após a passagem da amostra por membrana de $0,45 \mu\text{m}$, seguida da leitura no espectrofotômetro.

As análises de carbono orgânico total (COT) da água bruta e tratada foram realizadas em 7 amostras (1 água bruta, 3 alimentação e 3 permeado) no Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

A qualidade do permeado foi avaliada com base em alguns parâmetros (pH, turbidez e cor aparente) apresentados na Portaria MS 2914/2011, a qual define a qualidade necessária para água potável. Além disso, avaliou-se também os parâmetros condutividade, cor real, absorvância e COT, que embora não tenham parâmetros definidos na portaria, podem indicar a qualidade da água produzida.

4.2.3 Identificação e quantificação dos compostos

A proposta inicial de realização do mestrado foi de utilizar a metodologia de detecção de glifosato e AMPA que já havia sido desenvolvida no laboratório de saneamento. Esta metodologia que está descrita em Pádua (2009) apresentou um bom limite de detecção (LD) do herbicida glifosato e do AMPA.

O início das atividades práticas se deu em março de 2014 com o agravante de que o único equipamento de HPLC com detector de fluorescência existente no laboratório apresentava constantes problemas.

Desta forma optou-se por enviar as análises para laboratórios particulares (laboratório A e laboratório B).

No laboratório A, as análises são realizadas a partir da cromatografia de íons e apresenta como limites de detecção $75 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de glifosato e AMPA. As análises visam atender ao exigido na Portaria MS 2914/2011 fornecendo resultado da soma dos compostos.

O método utilizado pelo laboratório B baseia-se na cromatografia iônica (US EPA 300.0) e mostrou-se bastante sensível apresentando os seguintes limites

de quantificação (LQ) e detecção (LD): LD = 40 µg L⁻¹ e LQ = 50 µg L⁻¹ para o glifosato e LD = 50 µg L⁻¹ e LQ = 125 µg L⁻¹ para AMPA

4.2.4 Permeabilidade Hidráulica

A permeabilidade hidráulica da membrana é importante para se determinar a necessidade e a eficiência de limpeza da membrana. Através da permeabilidade hidráulica é possível avaliar o fluxo de permeado das membranas em função da pressão exercida e de suas características (CORAL, 2009).

A permeabilidade hidráulica das membranas foi determinada a partir de água ultrapura e variando a pressão aplicada. Foram adotados para os ensaios de permeabilidade variações de pressões entre 0,5 e 3,0 bar.

Durante o ensaio utilizou-se a pipeta acoplada ao equipamento e mediu-se o tempo para produção de um volume de 9 ml de permeado para cada valor de pressão utilizado. Os valores encontrados permitiram a construção da curva de fluxo do permeado versus pressão. A permeabilidade hidráulica foi determinada a partir do coeficiente angular da reta encontrada

4.2.5 Limpeza da membrana

A limpeza da membrana é um importante procedimento para se restaurar o fluxo de permeado e os níveis de rejeição, além de garantir a remoção completa de qualquer resquício de contaminante que pudesse comprometer os ensaios posteriores. A limpeza pode ser física ou química.

A limpeza física era realizada após cada ensaio e consistia em remover as impurezas acumulada no interior das fibras. O procedimento adotado foi:

- a) A lavagem da tubulação e dos tanques com água e sabão neutro;
- b) Passagem de água destilada por 30 minutos;

- c) Passagem de solução de água destilada contendo álcool por 30 minutos;
- d) Novamente a passagem de água destilada por 30 minutos.

A limpeza química era realizada a cada duas semanas e consistia na passagem de solução de hipoclorito de sódio (concentração de 500 mg.L^{-1}) em água destilada durante uma hora (de acordo com recomendações do fabricante).

Não é recomendável a realização deste procedimento com frequência, porém ele é necessário para auxiliar na remoção de partículas orgânicas que podem ficar incrustados na membrana, principalmente após diversos ensaios utilizando água bruta. Após a limpeza química também era realizada a limpeza física.

Uma das preocupações durante os ensaios era de preservar a estrutura da membrana. Observou-se que após os ensaios utilizando pH igual a 11, ocorria um ligeiro aumento da permeabilidade hidráulica. Considerando a faixa de pH utilizada para a limpeza química, observou-se que provavelmente a solução de alimentação com pH igual a 11 produzia um efeito semelhante podendo ocasionar uma ligeira degradação do PVP residual (informações do fabricante).

Na impossibilidade de se avaliar imediatamente o efeito da rejeição de contaminante, optou-se por realizar os testes de rejeição utilizando solução de 1 g.L^{-1} de albumina. O teste foi realizado filtrando a solução de albumina durante 30 minutos. A turbidez da alimentação e do permeado foi medida e desta forma foi possível avaliar a rejeição e consequentemente avaliar indiretamente se a membrana estava sofrendo degradações que pudessem comprometer os resultados.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização das amostras

Água bruta

A caracterização da água bruta foi realizada sem a adição do contaminante e sem a alteração de pH. O resumo dos resultados está descritos na tabela 10.

Tabela 10 – Resumo da caracterização da água bruta

Parâmetros	Valores (mínimo e máximo)
pH	6,11 – 7,24
Temperatura (°C)	25
Turbidez (uT)	6,23 – 56,60
Condutividade ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-2}$)	38,53 – 42,41
Cor aparente (uH)	195 – 350
Cor verdadeira (uH)	8 – 21
Absorbância – 254 nm	0,0165 – 0,041
glifosato + AMPA ($\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$)	< LD ^(a)
COT ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	3,03 – 4,89

^(a) Não foi encontrada concentrações de glifosato e AMPA acima do limite de detecção dos dois laboratórios em nenhuma das 12 amostras coletadas.

LD Laboratório A= $75 \mu\text{g L}^{-1}$ LD Laboratório B = $50 \mu\text{g L}^{-1}$

A condutividade indica a quantidade de sais presentes na água, fornecendo uma medida indireta da concentração de poluentes e uma indicação das modificações na composição do corpo d'água (CETESB, 2011).

As concentrações acima de $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ geralmente indicam ambientes impactados; portanto, o resultado de caracterização da água bruta considerando este parâmetro, não indica que o rio Santa Maria possui um ambiente muito impactado.

Os valores de COT foram avaliados a partir de três amostras de água bruta. Libânio *et al.* (2000) afirma que para águas superficiais o teor de COT varia de 1 a $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os valores encontrados estão dentro da faixa sugerida, além de estarem em conformidade com os valores de COT encontrados em trabalhos anteriores (Marsolla, 2015; Guerra, 2014; Brega, 2014; Gorza *et al.*, 2014, Souza, 2013, Leal *et al.*, 2013, Rozário e Coelho, 2013) que utilizaram água bruta do mesmo manancial.

O parâmetro de absorbância em luz ultravioleta UV254 nm é uma alternativa rápida de obtenção de uma estimativa do conteúdo de matéria orgânica das amostras de água bruta ou tratada.

Água tratada (permeado)

Tabela 11 – Resumo da caracterização do permeado

Parâmetros	Valores (mín e máx)	VMP ^(a)	Remoção % (max e min)
pH	4,2 – 9,98 ^(b)	Entre 6,0 e 9,5	NA
Temperatura (°C)	25	—	NA
Turbidez (uT)	0,11 -0,30	0,5	98,1 - 99,8
Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)	37,22 – 41,50		2,35 - 2,80
Cor aparente (uH)	5-16	15	95,8 - 99,1
Cor real (uH)	3-8	—	65,8-84,2
Absorbância – 254 nm	0,0089- 0,0262	—	34,3 -37,5

^(a) De acordo com a Portaria MS 2914/2011

^(b) Valores de pH de todas as amostras de permeado, considerando inclusive as amostras cuja água de alimentação teve o pH alterado.

NA= Não se aplica

Não houve uma alteração significativa do pH, o que já era esperado pois este parâmetro é medido por concentração de íons que são permeáveis pela membrana de UF. Assim a faixa de rejeição da membrana UF não abrange grande parte destes compostos dissolvidos nas águas de alimentação.

Para o parâmetro pH observou-se ainda que em soluções ácidas (pH 4) e para as soluções de água bruta sem alteração de pH (valores variando entre 6,11 e 7,24), o processo de UF provocou um ligeiro aumento do pH no permeado. Já para as soluções básicas utilizadas na alimentação (pH 10) houve uma ligeira diminuição do pH após o processo de UF.

A remoção do parâmetro condutividade foi avaliada apenas nos ensaios onde não houve alteração de pH, já que este processo altera o valor real de condutividade elétrica da água bruta. A remoção média avaliada foi de 2,41 %, valor que comprova que a UF não é efetiva para a remoção do parâmetro C.E, já que este também está relacionado concentração de íons que são permeáveis pela membrana de UF.

A remoção de turbidez apresentou resultados excelentes (> 98%), sendo que para todas as amostras de permeado, o valor encontrado estava abaixo do LMP pela Portaria MS 2914/2011. Este resultado já era esperado devido à grande capacidade de rejeição de sólidos em suspensão dos processos de ultrafiltração.

Durante a pesquisa houve uma grande variação da turbidez da água bruta (6,23–56,60 uT) e a eficiência da remoção demonstrou que a qualidade do permeado considerando este parâmetro não sofre variações bruscas (figura 20) Este resultado encontra-se em conformidade com os resultados encontrados nos trabalhos de Mierzwa (2006), Silva (2008) e Oliveira e Mierzwa (2011).

Apesar disso, Mierzwa (2006) verificou em seus trabalhos que turbidez da água de alimentação exerce um efeito negativo sobre o fluxo através da membrana, podendo prejudicar o processo operacional. Desta forma o autor passou a utilizar CAP e observou que desta forma a turbidez da água de alimentação deixou de exercer influência significativa sobre o desempenho da membrana.

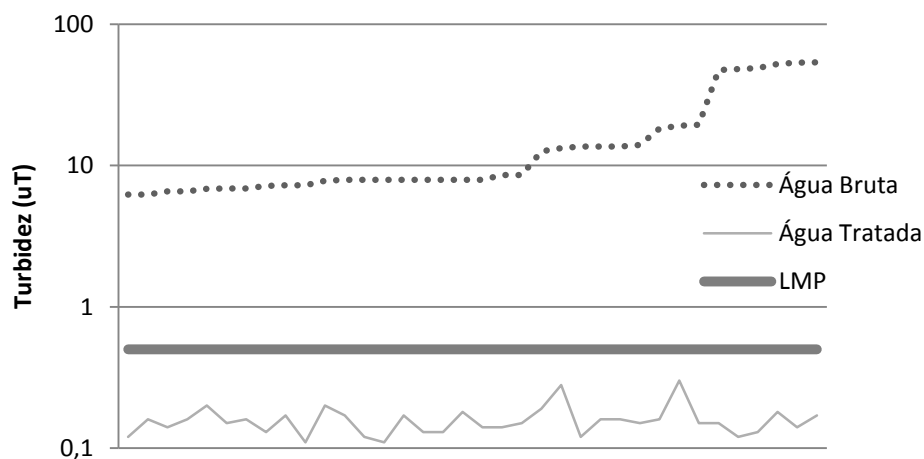


Figura 20: Variações de turbidez da água bruta e do permeado

A remoção de cor aparente obteve bons resultados (acima de 95%), o que já era esperado devido ao fato de que a UF possui a capacidade de reter colóides e macromoléculas orgânicas presentes na água bruta.

Em seu trabalho, Silva (2008) encontrou uma eficiência de remoção de cor aparente acima de 90%, a partir da utilização de água bruta nos ensaios de ultrafiltração em escala de bancada. Os valores de rejeição encontrados em escala de bancada para cor aparente apresentam ser maiores que os encontrados em trabalhos utilizando estações piloto. O trabalho de Oliveira e Mierzwa (2011) apresentou uma eficiência média de remoção de cor aparente de 57,5%, enquanto no trabalho de Mierzwa (2009) foi de 79,2%.

Das amostras analisadas para o parâmetro cor verdadeira apenas 3 apresentaram valores superiores ao LMP pela Portaria MS 2914/2011, que é de 15 uH.

A eficiência de remoção da cor verdadeira também apresentou bons resultados (acima de 65%), embora não possa ser comparada com nenhum valor, já que não há LMP na Portaria MS 2914/2011 para este parâmetro.

O processo de UF não se mostrou eficiente para a remoção de UV 254nm, apresentando assim um problema sobre a possível formação de trihalometanos na fase de cloração das águas de abastecimento. O trabalho de Oliveira e Mierzwa (2011) também demonstrou que a UF não é eficiente para a remoção deste parâmetro. Em seu trabalho a remoção média foi menor do que 20%.

5.2 Permeabilidade Hidráulica

Em todos os ensaios de ultrafiltração investigou-se a permeabilidade hidráulica das membranas, tendo sido realizadas medições antes do período de filtração e após cada ensaio.

A permeabilidade inicial encontrada para o módulo foi $56,77 \text{ L.}(\text{h.m}^2\text{bar})^{-1}$ (figura 21), sendo maior do que a permeabilidade informada pelo fabricante.

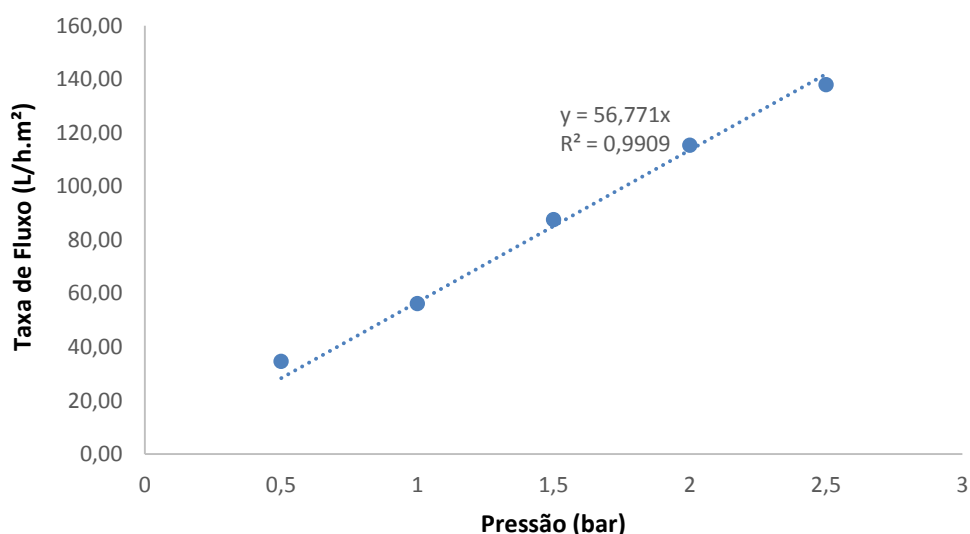


Figura 21: Permeabilidade hidráulica inicial do módulo utilizado

Durante a pesquisa foi utilizado somente um módulo de membrana, totalizando mais de 150 horas de uso. Os resultados encontrados para os valores de permeabilidade antes e após os ensaios encontram-se na tabela 12.

Tabela 12: Variação da permeabilidade hidráulica e da taxa de fluxo ao longo da pesquisa.

Ensaio	Perm antes (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Perm após (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Taxa de Fluxo antes (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Taxa de Fluxo após (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Perda %	Observações
1	61,23	55,45	122,46	110,90	9,44	Variação de tempo em água destilada
2	55,99	55,32	111,98	110,64	1,20	
3	66,07	58,85	132,14	117,70	10,93	
4	59,90	52,75	119,80	105,50	11,94	Variação de pH em água bruta (turbidez média de 6,78). 39 horas de operação
5	63,06	46,08	126,12	92,16	26,93	
6	57,57	49,35	115,14	98,70	14,28	
7	64,94	51,20	129,88	102,40	21,16	
8	60,16	43,48	120,32	86,96	27,73	
9	61,23	60,87	122,46	121,74	0,59	
10	60,87	50,47	121,74	100,94	17,09	
11	54,96	50,00	109,92	100,00	9,02	
12	50,50	49,05	101,00	98,10	2,87	
13	60,44	47,53	120,88	95,06	21,36	
14	52,21	51,77	104,42	103,54	0,84	Variação de concentração em água bruta (turbidez média de 7,93). 66 horas de operação
15	65,97	49,26	131,94	98,52	25,33	
16	56,20	49,27	112,40	98,54	12,33	
17	59,83	46,30	119,66	92,60	22,61	
18	55,25	42,70	110,50	85,40	22,71	
19	67,67	44,68	135,34	89,36	33,97	
20	64,60	57,54	129,20	115,08	10,93	
21	58,07	52,37	116,14	104,74	9,82	
22	69,10	68,90	138,20	137,80	0,29	
23	68,85	49,16	137,70	98,32	28,60	Variação de pH em água bruta (turbidez média de 8,12). 93 horas de operação
24	58,30	43,70	116,60	87,40	25,04	
25	51,77	47,03	103,54	94,06	9,16	
26	51,42	38,30	102,84	76,60	25,52	
27	50,50	43,25	101,00	86,50	14,36	
28	43,67	34,85	87,34	69,70	20,20	
29	42,83	32,81	85,66	65,62	23,39	
30	41,22	29,20	82,44	58,40	29,16	
31	36,81	28,44	73,62	56,88	22,74	

Ensaio	Perm antes (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Perm após (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Taxa de Fluxo antes (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Taxa de Fluxo após (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Perda %	Observações
32	35,24	31,77	70,48	63,54	9,85	
33	35,74	31,87	71,48	63,74	10,83	
34	31,55	28,45	63,10	56,90	9,83	Variação de concentração em água bruta (turbidez média de 15,26).
35	34,83	30,66	69,66	61,32	11,97	
36	33,94	29,71	67,88	59,42	12,46	
37	30,11	27,88	60,22	55,76	7,41	
38	33,83	33,67	67,66	67,34	0,47	
39	30,01	26,95	60,02	53,90	10,20	
40	28,58	25,34	57,16	50,68	11,34	120 horas de operação
41	30,13	28,46	60,26	56,92	5,54	Variação de PH em água bruta (turbidez média de 50,63). 150 horas de operação
42	30,64	25,08	61,28	50,16	18,15	
43	36,71	26,78	73,42	53,56	27,05	
44	30,21	20,85	60,42	41,70	30,98	
45	22,54	16,70	45,08	33,40	25,91	
46	21,42	17,07	42,84	34,14	20,31	
47	26,16	21,78	52,32	43,56	16,74	
48	25,74	20,73	51,48	41,46	19,46	
49	21,83	17,04	43,66	34,08	21,94	
50	19,43	14,95	38,86	29,90	23,06	

Ao longo da realização da pesquisa observou-se a ocorrência significativa da perda de permeabilidade, que ao final do trabalho apresentou permeabilidade de 14,95 L(hm²bar)⁻¹ (redução > 73% em relação ao primeiro ensaio realizado). Este valor é considerado alto, porém o módulo não foi trocado devido ao fato de que os outros módulos de UF existentes no laboratório não apresentaram resultados satisfatórios nos ensaios de rejeição (valores abaixo de 90 %).

Nas primeiras 90 horas de operação observou-se que as limpezas, tanto química quanto físicas tinham um papel importante para a reversão de parte da perda da permeabilidade, indicando a ocorrência dos processos combinados de polarização da concentração, obstrução dos poros, estreitamento dos poros e fouling.

Em alguns ensaios observou-se que a permeabilidade após a limpeza chegou a ser até 12 % maior do que o ensaio anterior. Além do efeito da limpeza, deve se considerar que este resultado foi devido ao fato também de se trabalhar com faixas de pH maiores, o que já foi explicado no item 4.2.5.

A partir de 90 horas, porém observou-se queda constante da permeabilidade, com recuperação cada vez menos eficiente e baixa produção de permeado, demonstrando que mesmo as limpezas químicas não eram suficientes para reestabelecer completamente o fluxo. Isso indica que o processo de fouling estava sendo mais significativo. Desta forma não se aconselha em trabalhos futuros a utilização de um único módulo para ensaios em pesquisa com tempo superior a 90 horas.

A solução de albumina preparada para os testes de rejeição apresentou valor de turbidez média de 30 uT. Realizados após as etapas de limpeza química, nenhum dos testes de rejeição apresentou resultados abaixo de 99,5%. Indicando, portanto que a estrutura da membrana de UF não apresentou nenhuma decomposição que prejudicasse o andamento dos ensaios.

5.3 Avaliação da remoção de glifosato e AMPA

5.3.1 Avaliação do efeito do tempo de filtração sobre a rejeição

O ensaio para verificação do efeito do tempo de operação do sistema ultrafiltração na remoção de glifosato/AMPA foi realizado em 40 minutos de operação contínua com pressão de 2 bar e a temperatura mantida em 25°C. A cada 10 minutos o permeado era coletado e os resultados encontrados estão na tabela 13.

Tabela 13: Concentrações no permeado C_p , relacionados para cada tempo

Solução	10 min	20 min	30 min	40 min
Glifosato	400	470	470	480
Ampa	400	490	500	500
glifosato + AMPA	450	470	470	490

concentração da água de alimentação C_a igual a $630 \mu\text{g. L}^{-1}$

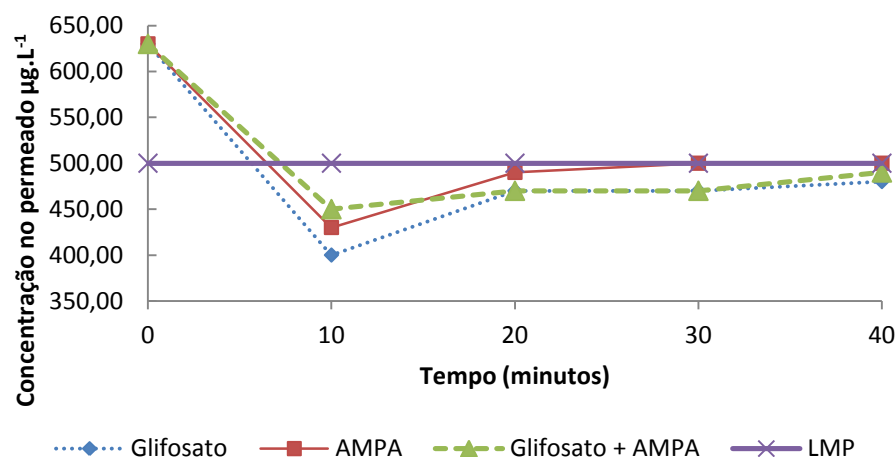


Figura 23: Concentração do permeado em função do tempo de operação.

Observou-se (figura 23) que nos primeiros 10 minutos houve uma excelente remoção para todos os compostos, sendo que a remoção do glifosato se mostrou mais eficiente. No decorrer do tempo, a remoção se estabiliza, sendo que não houve grande variação nas concentrações do permeado entre os tempos 20 minutos e 40 minutos. Desta forma o tempo de 40 minutos foi mantido para os demais ensaios.

Santos (2013) atribuiu esta estabilização à polarização da concentração. De acordo com o autor, durante o processo ocorre um aumento da concentração de contaminante na superfície da membrana, um transporte difusivo se dá no sentido de remover o excesso da superfície da membrana de volta para a solução. Quando o equilíbrio é atingido, após certo tempo, a massa de contaminante que sofreu difusão da membrana para a solução e a massa que

atravessa esta membrana se mantém constante e a variação de concentração no permeado será reduzida no decorrer do tempo, porém não será constante.

A remoção de AMPA foi menor do que do glifosato e da mistura dos dois compostos. Este resultado era esperado considerando o fato de que o AMPA apresenta massa molar menor do o glifosato e, portanto, é mais suscetível a atravessar os poros da membrana.

Não houve nos ensaios realizado, produção de permeado com concentrações acima do LMP pela legislação brasileira.

Observou-se nesta fase inicial do experimento que houve remoção parcial dos contaminantes utilizando uma membrana com massa molecular de corte (MWCO) superior à massa molar dos contaminantes. Este efeito comprava que a exclusão por tamanho não é o único fenômeno que ocorre nos processos de ultrafiltração. Em outros trabalhos, também houve remoção de compostos com massa molar superior à MWCO da membrana.

Como já mencionado, Speth (1993) conseguiu uma remoção de 100% para a molécula de glifosato, utilizando uma membrana de 0,5 KDa.

Mierzwa (2006) conseguiu uma remoção superior a 76% para a molécula de etinilestradiol que tem massa molar de $296,4 \text{ g.mol}^{-1}$ utilizando uma membrana de ultrafiltração com MWCO de 3,5 KDa.

Yoon *et al.* (2006) avaliou a remoção de 27 microcontaminantes, com massa molar variando de $151,2$ a $790,9 \text{ g.mol}^{-1}$ em processo de ultrafiltração com membrana de 8KDa. Os resultados encontrados apresentaram remoção variando de 0 a 80%, mesmo utilizando uma membrana com peso molecular de corte acima da massa molar dos compostos.

O estudo de Ribeiro *et al.* (2003) avaliou a remoção do composto metil paration utilizando uma membrana de ultrafiltração (polisulfona) e duas de nanofiltração (poliamida e poliamida-uréia). Os resultados demonstraram que a membrana de ultrafiltração apresentou uma rejeição melhor, demonstrando que o tipo de material usado na membrana também exerce efeito significativo sobre a exclusão.

5.3.2 Avaliação do efeito do pH sobre a rejeição

O efeito do pH sobre a rejeição foi avaliado em 27 ensaios. Os resultados encontram-se na tabela 14. Alguns valores apresentaram-se discrepantes e por isso foram desconsiderados.

Tabela 14: Concentrações no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$), relacionados à variação de pH com concentração na alimentação de 630 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Solução		pH 4	pH *	pH 10
Glifosato	AB1/ LAB A	110	550	480
	AB2/ LAB B	550	470	430
	AB3/ LAB A	480	450	400
AMPA	AB1/ LAB A	470	520	470
	AB2/ LAB B	520	500	480
	AB3/ LAB A	480	460	290
Gli + AMPA	AB1/ LAB A	490	470	420
	AB2/ LAB B	490	490	430
	AB3/ LAB A	500	470	430

*pH natural: quando não houve alteração de pH.

AB: Água Bruta

Os resultados médios encontrados estão na tabela 15.

Tabela 15: Concentrações no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em função do pH

Solução	pH 4	pH natural*	pH 10
Glifosato	515	460	415
AMPA	480	510	460
glifosato + AMPA	490	480	425

concentração na água de alimentação C_a igual a $630 \mu\text{g.L}^{-1}$

pH natural: quando não houve alteração de pH (pH variando de 6,11 a 7,24)

Para este experimento, das 27 amostras analisadas, apenas 2 apresentaram valores do parâmetro gli+AMPA no permeado acima do LMP.

Apesar disso, observou-se que a remoção não obteve resultados similares à remoção em outros trabalhos que utilizaram as tecnologias de NF ou TC associado à pré-oxidação com cloro.

A remoção variou de 18,3% (solução de glifosato/ pH 4) a 34,1% (de glifosato/ pH 10). Observou-se um efeito positivo do aumento do pH para a remoção (Figura 23).

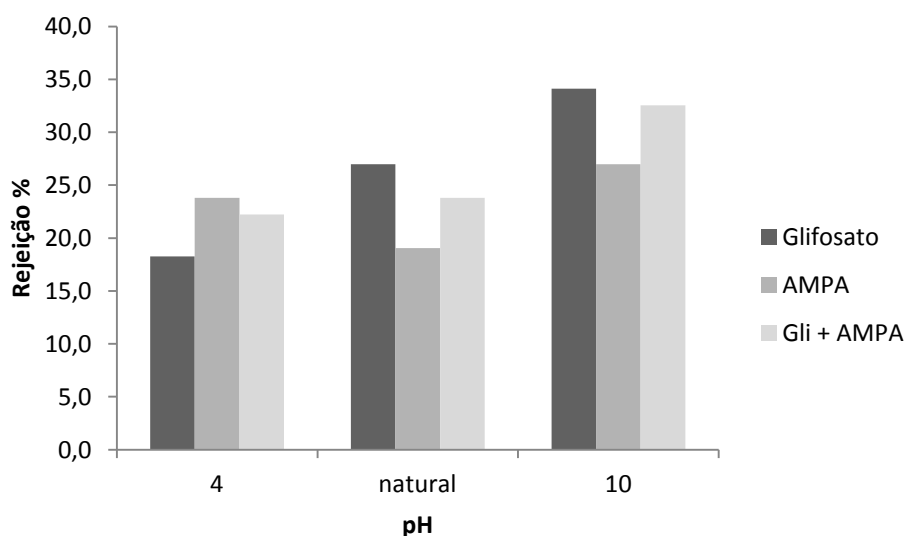


Figura 23: Efeito da remoção média em função do pH

Este resultado já havia sido relatado em trabalhos anteriores. Em seu trabalho, utilizando NF, Saitúa *et al.* (2012) observou o efeito do pH da solução de alimentação na variação de rejeição do glifosato.

Saitúa *et al.* (2012) atribuiu esta tendência ao aumento da repulsão entre as cargas negativas do glifosato e da membrana. Isso ocorre porque o aumento do pH provoca um aumento das cargas negativas na molécula de glifosato e consequentemente um aumento na rejeição do mesmo, pois a membrana apresenta carga negativa.

Em faixas de pH próximo ou superiores a 7, observou-se uma tendência geral na remoção mais efetiva das soluções de glifosato do que nas demais. Sendo que nesta faixa, a remoção do AMPA se mostrou menos efetiva. Efeito contrário se apresentou em pH na faixa ácida, onde a remoção de AMPA apresentou os melhores desempenhos. Estes resultados podem ser atribuídos às cargas formadas e a interação destas com a membrana.

Apesar de ter se mostrado favorável à remoção dos compostos, não se aconselha a adoção de aumento de pH para se tratar matrizes para produção de água potável. Isso porque, observou-se pouca eficiência da UF na remoção de íons. Quando houve a correção para se trabalhar com pH igual a 10, observou-se que o processo não produziu permeado com pH menores que 9, o que é exigido na Portaria MS 2014/2011. Na prática, isso significa que a adoção desta técnica requisitaria a correção do pH após o processo, fazendo assim com que aja consumo excessivo de compostos químicos que trazem prejuízos e podem trazer efeitos negativos sobre o meio ambiente e a saúde.

5.3.3 Avaliação do efeito da concentração sobre a rejeição

Os ensaios para avaliação da concentração foram feitos em duas etapas. Na primeira etapa as análises foram realizadas somente no laboratório ITPS e na

segunda etapa nos dois laboratórios (LAB A E LAB B). Os resultados encontram-se na tabela 16.

Tabela 16: Concentrações no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$), relacionados à concentração na alimentação

Solução		630	800	1250
glifosato	AB4/ LAB A	450	520	760
	AB4/ LAB B	440	550	790
	AB5/ LAB B	430	550	660
AMPA	AB4/ LAB A	500	600	770
	AB4/ LAB B	510	630	770
	AB5/ LAB B	540	650	790
Gli + AMPA	AB4/ LAB A	460	560	660
	AB4/ LAB B	450	680	640
	AB5/ LAB B	440	590	650

AB: Água Bruta

Os valores médios encontram-se na tabela 17.

Tabela 17: Concentrações médias no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$), relacionados à concentração na alimentação

Solução	Ca=630 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	Ca=800 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	Ca=1250 $\mu\text{g.mL}^{-1}$
glifosato	440	537	770
AMPA	517	627	777
glifosato +AMPA	450	576	650

Das 27 análises realizadas, 16 apresentaram o parâmetro de glifosato + AMPA acima dos limites máximos estabelecidos (figura 24). Indicando que em

concentrações altas (acima de $630 \mu\text{g.L}^{-1}$), a utilização da UF como processo único não é eficiente para produzir água potável.

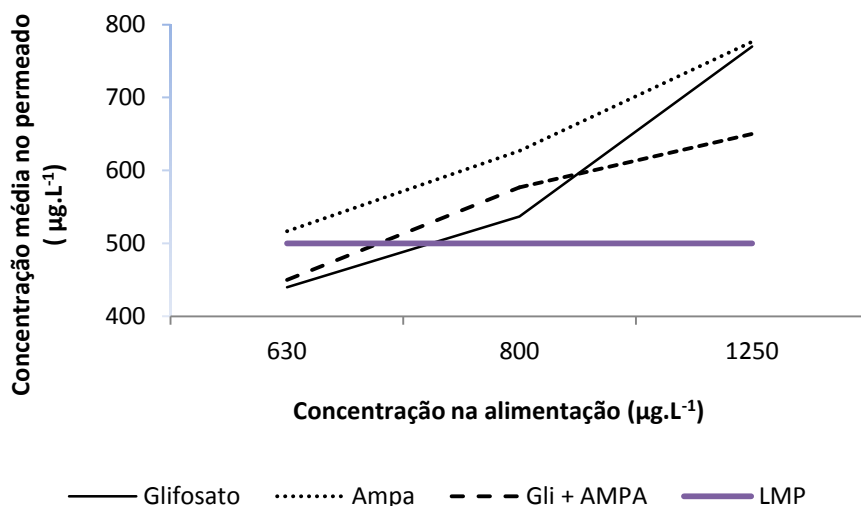


Figura 24: Variação de concentrações no permeado C_p ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em função da concentração na alimentação

Considerando o efeito da concentração (figura 25), observou-se um ligeiro aumento da remoção em função da concentração (variando de 18 % para solução de AMPA a $630 \mu\text{g.L}^{-1}$ para 48% na rejeição da solução de gli + AMPA a $1250 \mu\text{g.L}^{-1}$).

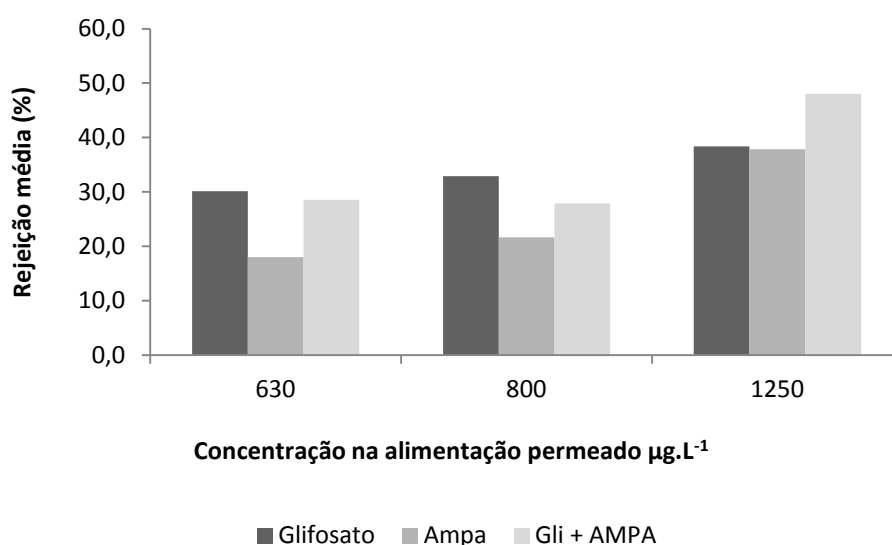


Figura 25: Efeito da remoção média em função da concentração

A remoção média ficou em torno de 30% para todas as concentrações e, portanto se conclui que o efeito da concentração não pode ser considerado significativo.

Saitúa *et al.* (2012), utilizou uma faixa de concentração de glifosato variando entre 48. a 240 mg.L⁻¹. A partir dos resultados concluiu-se que a concentração de glifosato na alimentação não influencia na rejeição de glifosato em termos práticos.

Santos (2013), trabalhando com uma faixa de 5.000 a 50.000 µg.L⁻¹, e utilizando o processo de OR, também não observou resultados significativos para o efeito da concentração.

Entretanto, resultados apresentados por Ribeiro *et al.* (2003) onde a concentração de naftaleno (128,17 g.mol⁻¹) variou de 100 a 1000 µg.L⁻¹, observou-se um ligeiro aumento na remoção para concentrações maiores, embora não tenha sido observado esta tendência para todos os compostos.

5.3.4 Avaliação da adsorção

Os resultados preliminares encontrados nos ensaios permitiram avaliar que a retenção dos compostos na membrana de UF, apesar de pequena comparada a outros tratamentos (NF, OR, TC), era significativa, mesmo considerando que a massa molar de corte da membrana (50 KDa) era superior à massa molar dos compostos. Desta forma, optou-se por estudar no último ensaio o balanço de massas do processo. Desta forma, enviou-se para o laboratório também amostras de concentrado para quantificação dos compostos.

Os resultados encontrados estão na tabela 18.

Tabela 18: Balanço de massas

pH	Solução	C_a (μL^{-1})	C_p (μL^{-1})	C_c (μL^{-1})	V_a (L)	V_p (L)	V_c (L)	Balanço de massas (%)	Adsorção (%)	M_{ads} ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
N	Gli	630	450	560	6	2,6	3,4	81,3	18,7	1,2
10	Gli	630	400	600	6	2,1	3,9	84,1	15,9	1,0
4	AMPA	630	470	570	6	1,5	4,5	86,5	13,5	0,9
N	AMPA	630	520	530	6	1,5	4,5	83,7	16,3	1,0
10	AMPA	630	450	610	6	1,3	4,7	91,3	8,7	0,6
4	Gli+AMPA	630	490	500	6	1,5	4,5	79,0	21,0	1,3
N	Gli+AMPA	630	470	520	6	1,9	4,1	80,0	20,0	1,3
10	Gli+AMPA	630	420	570	6	1,5	4,5	84,5	15,5	1,0

^(a) O resultado da concentração no permeado para este ensaio apresentou um valor muito abaixo do encontrado nos outros ensaios e por isso não será considerado na discussão.

Onde:

C_a = Concentração do contaminante na alimentação ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_p = Concentração do contaminante no permeado ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_c = Concentração do contaminante no concentrado ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

V_a = Volume na alimentação (L^{-1})

V_p = Volume no permeado (L^{-1})

V_c = Volume no concentrado (L^{-1})

M_{ads} : Massa do composto adsorvida por unidade de área ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Em geral, o balanço de massas demonstrou que ocorreu adsorção dos contaminantes na superfície da membrana, sendo que a massa média adsorvida por unidade de área variou de 0,6 a 1,3 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Carneiro *et al.* (2015) apresentaram resultados melhores de adsorção do glifosato, utilizando biopolímeros (4,35 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ para quitosana e 3,48 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ para quitosana/alginato). Porém, no trabalho realizado, não houve processo de filtração e sim o contato da solução contaminada com a membrana, para verificar somente a adsorção.

Não houve, no presente trabalho, nenhum ensaio cujo efeito da adsorção pudesse ser atribuído um valor maior que 21%. Este resultado encontra-se próximo ao encontrado por Yoon *et al.* (2005), que atribui uma tendência menor para a adsorção (<25%) a substâncias com $\log K_{ow} < 2,8$ (substância hidrofílicas como o glifosato). Indicando desta forma que os processos dominantes que ocorrem na UF para as moléculas de glifosato e AMPA é a retenção por tamanho e a rejeição por efeito das cargas elétricas.

6 CONCLUSÕES

Os resultados encontrados na pesquisa demonstraram que a remoção do parâmetro Gli + AMPA em águas de abastecimento foi menos efetiva do que os outros tratamentos encontrados na literatura (OR, NF, TC+POC). Apresentando uma remoção inferior a 50% em todos os ensaios utilizados, o que é consideravelmente menor do que outros processos que chegam a ter uma eficiência superior a 90%.

Os resultados também demonstraram pouca eficiência na remoção de condutividade e UV 254nm, indicando a necessidade de controle da emissão de trihalometanos nas estações que operam somente com a UF e cuja água precise de cloração.

Apesar disso, a ultrafiltração se mostrou uma tecnologia eficiente para o tratamento de água bruta, quando se considera parâmetros básicos como turbidez e cor.

A remoção dos compostos em relação ao tempo demonstrou que a eficiência máxima ocorre em um tempo relativamente curto (nos primeiros 10 minutos) e se estabiliza nos 30 minutos seguintes. E esta estabilização pode ser atribuída aos processos difusivos que possuem grande efeito sobre a eficiência da UF.

A remoção de AMPA foi menor do que do glifosato e da mistura dos dois compostos. Este resultado era esperado considerando o fato de que o AMPA apresenta massa molar menor do o glifosato e, portanto, é mais suscetível a atravessar os poros da membrana.

Em geral observou-se que para concentrações pouco acima do LMP, a remoção foi efetiva para se atender a legislação. E que concentrações muito altas (caso hipotético de um derramamento com contaminação acidental), a

ultrafiltração não será a melhor alternativa para produção de permeado com concentração de glifosato + AMPA abaixo do LMP pela Portaria 2914/2011.

Avaliando-se o efeito do pH observou-se uma leve tendência da remoção em função do aumento do pH, sendo que a eficiência máxima encontrada foi utilizando soluções contendo somente glifosato em pH 10.

Os resultados encontrados na avaliação do balanço de massas indicou um leve efeito da adsorção na remoção dos compostos. Este efeito da adsorção não deve ser desconsiderado, porém deve se destacar que o efeito geral sobre a remoção se deu principalmente pelo efeito da exclusão por tamanho.

Desta forma deve se considerar também que a pesquisa utilizou glifosato padrão que possui uma molécula menor do que a molécula do sal de isopropilamina, que é utilizada com mais frequência nas formulações comerciais. Desta forma, acredita-se que em pesquisas futuras, a utilização do glifosato comercial possa resultar em remoções ligeiramente superiores.

Em relação à permeabilidade hidráulica, pode se concluir que a dificuldade em se restaurar o fluxo inicial indica que o processo de fouling estava sendo mais significativo. Indicando também que o tempo de vida útil da membrana deva ser menor do que o tempo total de utilização da membrana na pesquisa.

7 RECOMENDAÇÕES

Considerando que os limites impostos pelas legislações nem sempre garantem com total segurança a “sadia qualidade de vida” da população, deve se estabelecer como meta prioritária a distribuição de água isenta de compostos maléficos à saúde da população.

Desta forma, entende-se que a ultrafiltração associada ao carvão ativado pode ser uma das melhores alternativas viáveis para a remoção aos níveis mínimos de compostos micropoluentes, visto que os trabalhos desenvolvidos no mesmo projeto de pesquisa demonstram que o carvão ativado possui eficiência efetiva na remoção de muitos pesticidas.

Por isso é indicado a construção de uma instalação piloto de UF associado ao tratamento por carvão ativado. Para estas futuras pesquisas, sugere-se que se avalie a remoção de diferentes compostos no mesmo efluente de forma a simular o que ocorre na prática.

Outro ponto a se destacar é que o estabelecimento de parâmetros legais mais rigorosos provoca também o crescimento da tecnologia de materiais fazendo com que as novas membranas comerciais tenham desempenho mais eficiente. Isso cria a necessidade de que a continuidade da pesquisa se dê com a avaliação de outros materiais e de diferentes configurações de módulos.

Indica-se também a compra de equipamentos que utilizem módulos de membrana de ultrafiltração com um valor menor de massa molecular de corte, onde possivelmente a eficiência da remoção será melhor.

Baseado nos diversos problemas apresentados com as análises iniciais realizadas no Laboratório A, sugere-se que seja desenvolvido trabalho no sentido de monitorar os principais mananciais destinados a águas de

abastecimento no Estado e que os dados sejam confrontados com os relatórios de qualidade da água divulgados por empresas e pelo governo.

8 REFERÊNCIAS

ABREU, A.B.G. de; MATTA, M.H.R. da; MONTAGNER, E. **Desenvolvimento e validação de método de análise de glifosato em grãos de soja.** Química Nova, v.31, n.1, p.5-9, 2008.

AMARANTE JUNIOR, O.P.; SANTOS, T.C.R.; BRITO, N.M.; RIBEIRO, M.L. **Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação.** Química Nova, v. 25, n.4, p. 589-593, 2002. (A)

AMARANTE JUNIOR, O.P.; SANTOS, T.C.R.; BRITO, N.M.; RIBEIRO, M.L. **Métodos de extração e e determinação do herbicida glifosato: breve revisão.** Química Nova, v. 25, n.3, p. 420-428, 2002. (B)

ANVISA. Resolução RDC N° 10, de 22 de fevereiro de 2008. **Dispõe sobre a Reavaliação de Agrotóxicos.**

ANVISA. Sala de imprensa, 7 de abril de 2015. **Anvisa esclarece sobre carcinogenicidade de cinco substâncias comercializados no país.** Disponível em: <http://s.anvisa.gov.br/wps/s/r/dcjE>

AQUINO NETO, S.; ANDRADE, A.R. **Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect.** Electrochimica Acta , v. 54, p. 2039-2045, 2009.

ARAÚJO, A. S. F. ; MONTEIRO, R.T.R. ; ABAKERLI, R.B. ; SOUZA, L.S. **Biodegradação do glifosato em dois solos brasileiros.** Pesticidas (UFPR), Curitiba, v. 13, n.1, p. 157-164, 2003.

BATTAGLIN W.A. ; KOLPIN D.W.; SCRIBNER E.A.; KUIVILA K.M. ; SANDSTROM M.W. **Glyphosate, other herbicides, and transformation**

products In Midwestern Streams, 2002. Journal of the American Water Resources Association, v.41, p.323-332, 2005.

BENETTI, F. ; LANDGRAF, M. D. ; REZENDE, M. O. O. **Determinação de glifosato e AMPA em amostras de água da bacia do rio Monjolinho - São Carlos.** In: VI Encontro Nacional de Química Ambiental, 2012, Londrina. VI Encontro Nacional de Química Ambiental, 2012. v. 1. p. 195-195.

BOTTA, F.; LAVISON, G.; COUTURIES, G., ALLIOT, F.; MOREAU-GUIGON, E.; FAUCHON, N.; GUERY, B.; CHEVREUIL, M.; BLANCHOU, H. **Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems.** Chemosphere, v.77, p.133-139, 2009.

BRASIL, Lei nº 7082, de 11 de julho de 1989. **Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 12 de julho de 1989.

BRASIL. Leis, Decretos. Ministério da Saúde. Resolução nº 357 Conama. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Brasília: Diário Oficial da União, 2005.

BRASIL, Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.**

BREGA, R.S. **Remoção do Herbicida 2,4-D por meio do Tratamento Convencional da Água e Adsorção em Carvão Ativado Granular em Escala Piloto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

BUENO, M.Z. **Nanofiltração e osmose inversa aplicadas à remoção de agrotóxicos (carbamatos) em águas de abastecimento: Avaliação em escola de Bancada.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013

CARNEIRO, R.T.A.; TAKETA, T.B.; GOMES NETO, R.J.; OLIVEIRA J.L.; CAMPOS, E.; DE MORAES, M.; SILVA, C.; BEPPU, M.; FRACETO, L. **Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes.** Journal of environmental management, v.151, p.353-360, 2015.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo). **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão [et al.]. São Paulo: CETESB; Brasília; ANA, 2011.

CHALOM, M.Y.; VENCKUNAR E.S.; DINIZ S.; MORIBE M. **Determinação direta de glifosato e AMPA em águas superficiais e finais pela técnica de cromatografia de íons.** São Paulo, Brasil – Thermo Fisher Scientific; Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, Departamento de Controle de Qualidade dos Produtos Água e Esgoto, 2010.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook.** Lancaster: Technomic Publishing Company Inc, 517 p, 1998.

CORAL, L.A. **Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e**

nanofiltração. 2009. 198 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

COUTINHO, C.B.; MAZO, L.H. **Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão.** Revista Química Nova, vol. 28, n.6, p. 1038-1045, São Paulo, 2005.

DEGRÉMONT. **Water treatment handbook.** 7th ed. Cedex: Degrémont, 2007. vol. 2.

DELMONICO, E.L.; BERTOZZI, J.; SOUZA, N.E.; OLIVEIRA, C.C. **Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC.** Acta Scientiarum. Technology, v. 36, p. 513-519, 2014.

DORES, E.L.G.F.; DE-LAMONICA-FREIRE, M. **Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso – análise preliminar.** Revista Química Nova, vol. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

FARAH, M.; ATEEQ, B.; ALI, N.; SABIR, R.; AHMAD, W. **Studies on lethal concentrations and toxicity stress of some xenobiotics on aquatic organisms.** Chemosphere, v. 55, p.257–265, 2004.

GORZA, Nadja Lima ; TAVEIRA, Eduardo. J. A. ; Coelho, Edumar Ramos Cabral . **Remoção de contaminantes orgânicos em águas de abastecimento público em estação de tratamento de água convencional, associada à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular.** In: XVI SILUBESA, 2014, Lisboa. 12 Congresso de Águas/16 ENASB/XVI Silubesa. Rio de Janeiro: ABES, 2014. v. 1.

GUERRA, J.F. **Remoção do Herbicida 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4-D) no Tratamento Convencional de Água e Associado à Adsorção em Carvão Ativado em Pó (CAP) em Escala Piloto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas.** Rio de Janeiro, Brasil, Ed. E-papers, 2006.

HSU, C.C.; WHANG, C.W. **Microscale solid phase extraction of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and guava fruit extract using alumina-coated iron oxide nanoparticles followed by capillary electrophoresis and electrochemiluminescence detection.** Journal of Chromatography A, v. 1216, p. 8575-8580, 2009.

HUMPHRIES D.;BRYTUS G.; ANDERSON A.M. **Glyphosate residues In Alberta's atmospheric deposition, soils and surface waters.** Water Research Users Group Alberta Environment, 2005.

IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental.** Brasília: Ibama, 84 p., 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA – IBGE. **Indicadores de desenvolvimento sustentável.** Rio de Janeiro, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA – IBGE. **Atlas do Saneamento.** Rio de Janeiro, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA – IBGE. **Indicadores de desenvolvimento sustentável.** Rio de Janeiro, n.9, 2012.

Leal, W. P. ; Coelho, E. R. C. **Remoção do 2,4-D no sistema convencional de tratamento de água para consumo humano associado à adsorção em carvão**

ativado pulverizado. In: 27 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2013, Goiania. Anais do 27 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2013. v. 1. p. 1-12.

MARQUES, M. N; PASSOS, E. A.; SILVA, M. T. S., CORREIA, F. O.; SANTOS, A. M. L., GOMES, S. S.; ALVES, J.P.H, **Determination of glyphosate in water samples by ion chromatography**. Journal of Chromatographic Science. v.47, p.822 - 824, 2009.

MARSOLLA, L.D. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades**. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

MARTINS, M. D., FERNANDES, C. S., VALENTE, J. T. **Water contamination by pesticides. Case study: pesticides research in the Lower Cávado River Basin**. In: WORLD WATER CONGRESS, 4, 2004, Marrakesh. Anais... Marrakesh: IWA, 2004.

MATTOS, M.L.T; PERALBA, M.C.R; DIAS, S.; PRATA, F.; CAMARGO, L. **Monitoramento ambiental do glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado**. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, [S.l.], 2005.

MENEZES, C.T.; HELLER, L. **Proposta de metodologia para priorização de sistemas de abastecimento de água para a vigilância da presença de agrotóxico**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005. Campo Grande. Anais... Campo Grande: ABES, 2005. p. 1-13.

METCALF & EDDY. Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2003.

MIERZWA, J.C. **Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água.** In: PÁDUA, V. L. (coordenador) Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Microcontaminantes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Cap. 8, p. 335-380

MIERZWA, J.C; SILVA, M.C.C; RODRIGUES, L.D.B; HESPANHOL, I. **Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado.** Engenharia Sanitária e Ambiental. n. 1, v. 13, p. 78-87, 2008.

MORAES, P.L.D; ROSSI, P. **Comportamento ambiental do glifosato.** Scientia Agraria Paranaensis, v.9, n.3, p. 22-35, 2010.

MÖRTL M.; NÉMETH G.; JURACSEK J.; DARVAS B.; KAMP L; RUBIO F.; SZÉKÁCS A. **Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immunoassay.** Microchemical Journal v.107, p. 143–15, 2013.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology.** Center for membrane science and technology, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1996. 564p.

MUSBAH, I. CICÉRON, D.; SABONI, A.; ALEXANDROVA, S. **Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment.** Desalination, n. 313, p. 51-56, 2013.

OLIVEIRA, T. F. ; J. C. Mierzwa . **Comparative evaluation performance of two UF pilot plants at the Alto da Boa Vista WTP (São Paulo, Brazil).** Membrane Water Treatment: An International Journal, v. 2, p. 1-11, 2011.

PÁDUA, V.L. (Coord.). **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de águas para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

PEIG, D.B. **Modelo para otimização do projeto de sistemas de ultrafiltração**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

PEIXOTO, F. **Comparative effects of the Roundup and glyphosate on mitochondrial oxidative phosphorylation**. Chemosphere, V.61, p. 1115-1122, 2005.

PLAKAS, K.; KARABELAS, A. **A systematic study on triazine retention by fouled with humic substances NF/ULPRO membranes. Separation and Purification Technology**. v. 80, p. 246-261, 2011.

QUEIROZ, G.M.P; SILVA, M.R.; BIANCO, R.J.F; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V. **Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola**. Química Nova, v. 34, n.2, p.190-195, 2011.

RIBEIRO, M. L. ; LUCA, S. J. ; LUCA, M. A. ; IDE, C. N. **Rejeição de Metil Paration em Águas por Membranas de Ultra e Nanofiltração**. In: 22 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, 2003, Joinville. 22 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, 2003. p. 1-10.

RIBEIRO, M.L; DE LUCA, S.J. **Tratamento de Águas por Filtração por membranas. Estado da Arte**, XXVI Congreso Interamericano de Ingenieria Sanitaria Y Ambiental, Lima- Peru, 1998

ROZÁRIO, A. ; Coelho, E. R. C. **Remoção do 2,4D em águas através da adsorção em leitos fixos de carvão ativado granular com o sistema RSSCT**. In: 27 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental,

2013, Goiania. 27 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2013. v. 1. p. 1-11.

SAITÚA, H.; GIANNINI, F.; PADILLA, A.P. **Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters.** Journal of Hazardous Materials, v.28, p. 204-210, 2012.

SANTOS, A.L.Z. **Avaliação do tratamento de efluentes sintéticos com glifosato por osmose inversa.** 119 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SANTOS, T.T.S; MELO, A.P.S; SANTOS, D.M.; Costa, A.S; MARQUES, M.N. **Determinação do AMPA e glifosato em água de abastecimento público na cidade de Aracaju pela técnica de cromatografia de íons.** In: VI Encontro de Recursos Hídricos em Sergipe, 2013, Aracaju.

SCHENEIDER, R.; TSUTIYA, M.T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso.** 1 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. 234 p.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membrane.** First Edition. UK. Elsevier Advanced Technology, 1995. 945 p.

SILVA, A.B. **Avaliação do emprego da ultrafiltração em membrana na remoção de células de cianobactérias e microcistina para águas de abastecimento.** 2008. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 105f,2008.

SILVA, B.M. **Desenvolvimento de metodologia simples, rápida e sem etapa de clean-up para determinação de glifosfato em amostras ambientais de água e solo por HPLC/UV-VIS.** 2009. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUZA, K.B. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) pelo sistema convencional de tratamento de água e pelo processo de nanofiltração.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013

SOUZA, T.S.; MATTA, M.L.R; MONTAGNER, E.; ABREU, A.B.G. **Estudo da recuperação de glifosato e AMPA derivados em solo utilizando-se resinas nacionais.** Química Nova, v.29, n.6, p.1372-1376, 2006.

SPETH, T. **Glyphosate removal from drinking water.** Asce Manager of Journals, Journal of Environmental Engineering, v.119, p. 1139-1157, 1993.

USEPA. Unites States Environment Protection Agency. **The Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Food Quality Protection Act (FQPA).** Drinking Water Assessments - Office of Pesticide Programs, Washington, 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Membrane filtration guidance manual.** 2005.

VEIGA, M.M.; SILVA, D.M; VEIGA, L.B.E; FARIA, M.V.C. **Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil.** Caderno de Saúde Pública, v. 22, n. 11, p. 2391-2399, 2006.

VICKERS, J.C. Introduction. In: AWWA. **Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water**. 1st ed. American Water Works Association, 2005.

VIDAL, C.M.S. **Avaliação da microfiltração tangencial como alternativa de tratamento avançado de efluente gerado em sistema de tratamento de esgoto sanitário constituído de reator UASB (upflow anaerobic sludge blanket) seguido de tanque de aeração**. 2006. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

XIE, M.; LIU, Z.; XU, Y. **Removal of glyphosate in neutralization liquor from the glycine-dimethylphosphit process by nanofiltration**. Elsevier, Journal of Hazardous Materials, v.181, p. 975–980, 2010.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S.; WERTZ, E. **Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products**. Journal of Membrane Science. v.270, p. 88-100, 2006.

WILLIAMS, G. M.; KROES, R.; MUNRO, I.C. **Safety Evaluation and Risk Assessment of the Herbicide Roundup and Its Active Ingredient, Glyphosate, for Humans**. Elsevier, Regulatory Toxicology and Pharmacology. v. 31, p. 117-165, 2000.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Glyphosate and AMPA in drinking water- Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**, 2005, 19p.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking - water quality**. Fourth edition. 1st Addendum to vol.1. Geneva: WHO, 2011,

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides**, IARC Monographs vol.112. Geneva: WHO, 2015,

APÊNDICE

Tabela 10: Resultados da caracterização da água bruta

Data da coleta	Ph	Turbidez (uT)	condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-2}$)	Cor aparente (uH)	Cor real (uH)	Absorvância (UV 254 nm)	COT (mg.L^{-1})
09/set	7,17	13,30	39,67	195	12	0,016	4,89
11/set	7,15	13,60	41,84	230	14	0,015	3,03
16/set	7,21	6,84	40,32	198	12	0,014	3,03
10/nov	6,27	7,92	39,80	203	9	0,015	-
10/nov	6,28	8,55	39,80	219	10	0,016	-
11/nov	5,87	7,90	38,52	214	13	0,016	-
11/nov	6,15	7,26	38,52	212	13	0,023	-
11/nov	6,67	6,23	38,52	256	15	0,023	-
12/nov	6,7	6,56	39,64	214	13	0,025	-
12/nov	7,06	7,91	39,64	225	16	0,024	-
12/nov	6,88	6,88	39,64	237	18	0,041	-
10/nov	6,87	7,92	41,60	234	15	0,026	-
10/nov	6,86	7,92	41,60	241	19	0,026	-
10/nov	6,87	8,55	41,60	269	17	0,025	-
11/nov	6,93	7,90	42,21	269	16	0,024	-
11/nov	6,93	7,26	42,21	261	16	0,026	-
11/nov	6,86	6,23	42,21	289	17	0,023	-
12/nov	7,06	6,56	40,50	279	18	0,024	-
12/nov	7,06	7,91	40,50	256	21	0,024	-
12/nov	6,88	6,88	40,50	279	18	0,025	-
26/nov	7,15	48,80	38,89	350	18	0,025	-
26/nov	7,24	18,20	39,79	239	21	0,024	-
25/nov	6,98	19,10	40,21	237	14	0,029	-

ANEXOS

Anexo 1

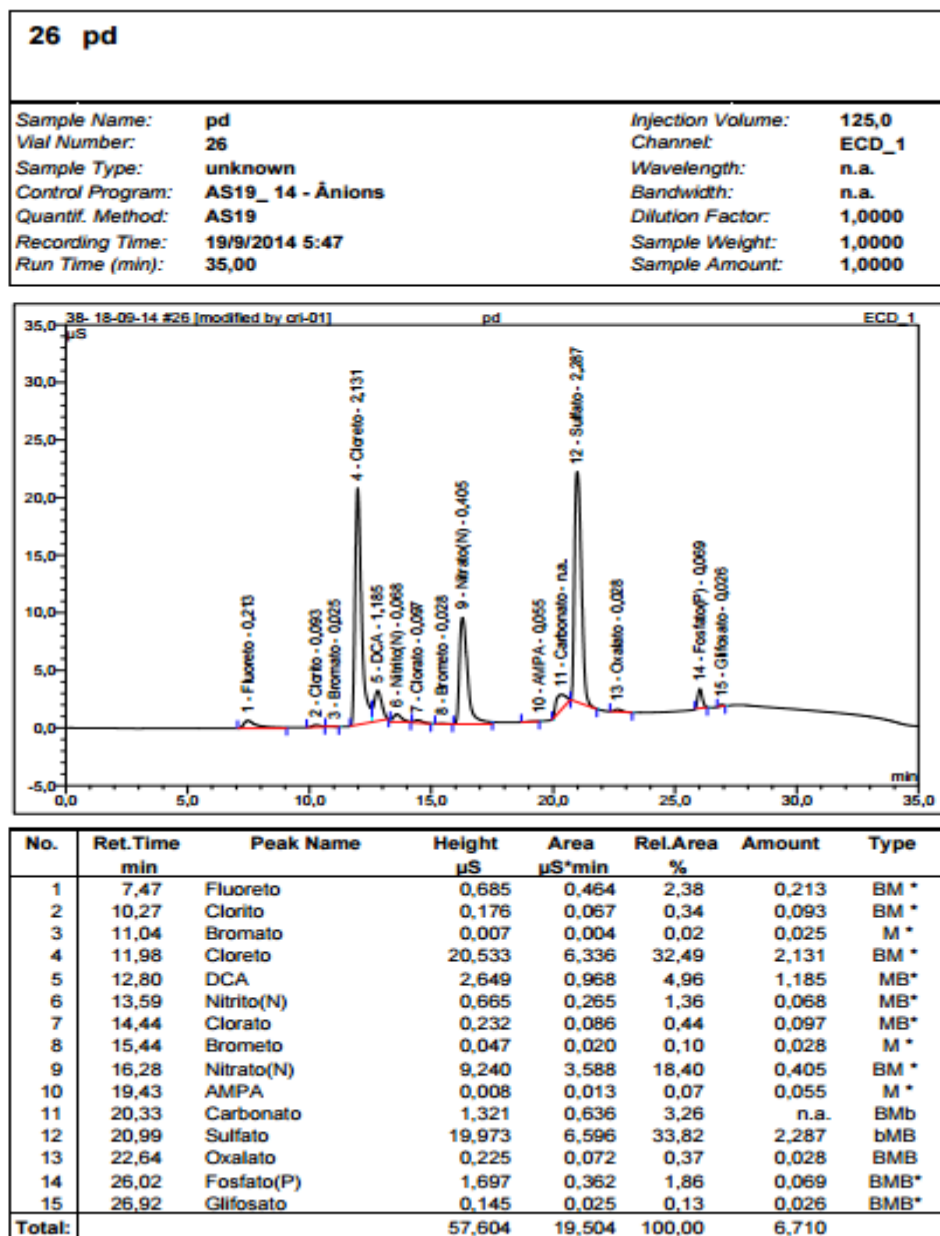


Figura 26: Exemplo de Cromatograma gerado à partir do método usado no Laboratório

A

Anexo 2

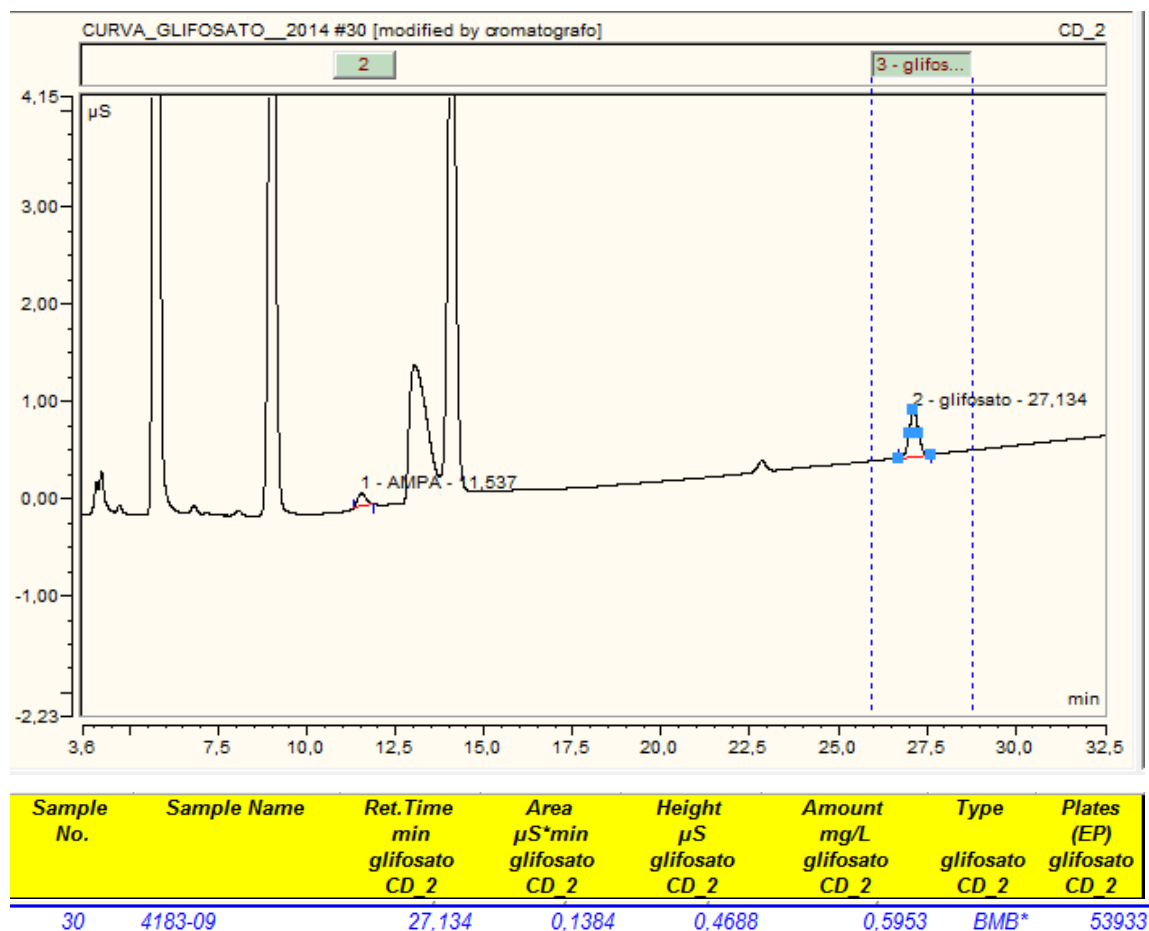


Figura 27: Exemplo de Cromatograma gerado à partir do método usado no Laboratório

B